

タリウム系銅酸化物の結晶構造および超伝導特性の組成依存性

著者	大嶋 江利子
学位授与機関	Tohoku University
URL	http://hdl.handle.net/10097/54599

博 士 論 文

タリウム系銅酸化物の結晶構造
および超伝導特性の組成依存性

大 嶋 江 利 子

平 成 8 年

博士論文

タリウム系銅酸化物の結晶構造 および超伝導特性の組成依存性

大嶋江利子

平成 8 年

タリウム系銅酸化物の結晶構造および超伝導特性の組成依存性

第1章 序論	1
1-1 はじめに	2
1-2 銅酸化物高温超伝導体の結晶構造	2
1-3 Tl系銅酸化物高温超伝導体の結晶構造	4
1-4 銅酸化物高温超伝導体の電気伝導性	4
1-5 Tl系銅酸化物の超伝導特性	6
1-6 Tlの価数変動とホールの自己ドーピング	10
1-7 本研究の目的	12
参考文献	13
第2章 実験	16
2-1 試料合成	17
2-2 結晶構造解析	17
2-2-1 結晶系と格子定数	17
2-2-2 原子配列と原子位置	18
2-3 組成分析	18
2-3-1 金属組成	18
2-3-2 酸素組成	19
2-4 価数分析	20
2-5 超伝導特性	20
2-5-1 電気抵抗率	20
2-5-2 磁化率	20
参考文献	22
第3章 TlSr ₂ CuO _z の結晶構造解析および Tl _{0.5} Pb _{0.5} Sr ₂ CuO _z の結晶構造と超伝導特性の組成依存性	23
3-1 はじめに	24
3-2 TlSr ₂ CuO _z の結晶構造解析	25
3-2-1 合成および組成	25
3-2-2 粉末X線回折および電子回折	25
3-2-3 高分解能電子顕微鏡観察	27
3-2-4 粉末中性子回折データのリートベルト解析	27
3-3 Tl _{0.5} Pb _{0.5} Sr ₂ CuO _z の酸素量依存性	35
3-3-1 合成および組成	35
3-3-2 結晶構造の変化	35

3-3-3 電気伝導性の変化	38
3-4 $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CuO}_z$ のSrサイトのNd置換	42
3-4-1 合成および組成	42
3-4-2 結晶構造の変化	42
3-4-3 超伝導の発現	42
3-4-4 SrサイトNd置換試料の超伝導特性の酸素量依存性	42
3-5 まとめ	45
参考文献	48
第4章 $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ の結晶構造と超伝導特性の組成依存性および $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ の合成と超伝導特性	49
4-1 はじめに	50
4-2 $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ の結晶構造および超伝導特性の酸素量依存性	50
4-2-1 合成および組成	50
4-2-2 結晶構造の変化	52
4-2-3 超伝導特性の変化	52
4-3 $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ のCaサイトのY置換	52
4-3-1 合成および組成	52
4-3-2 結晶構造の変化	52
4-3-3 超伝導特性の変化	56
4-4 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ の合成と超伝導特性	56
4-4-1 合成および結晶構造	56
4-4-2 超伝導特性	58
4-5 まとめ	58
参考文献	61
第5章 TlO 層から CuO_2 面へのホール自己ドーピングと超伝導	62
5-1 はじめに	63
5-2 $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_5$ のホール自己ドーピング	63
5-2-1 Cuの形式価数と超伝導特性の関係	63
5-2-2 TlとPbの価数分析	65
5-3 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_z$ のホール自己ドーピング	69
5-3-1 Cuの形式価数と超伝導特性の関係	69
5-3-2 Tlの価数分析	69
5-4 $\text{TlSr}_2\text{YbCu}_2\text{O}_7$ のSrのCa置換による超伝導発現	72
5-4-1 はじめに	72
5-4-2 合成	72
5-4-3 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Cu}_2\text{O}_z$ の超伝導特性のYb置換量、 x 依存性	72

5-4-4	TlSr ₂ YbCu ₂ O ₇ のSrのCa置換による超伝導発現	74
5-4-5	Tlの価数分析	80
5-5	まとめ	80
	参考文献	83
第6章	総括	84
	謝辞	87

第1章

序論

第1章 序論

1-1 はじめに

1986年に発見された銅酸化物超伝導体は、従来の超伝導体と比較して非常に高い超伝導臨界温度、 T_c を持つことから、高温超伝導体と呼ばれている。銅酸化物での超伝導発見以前、 T_c の最高値は金属間化合物 Nb_3Ge の23.9 Kであり [1]、またBCS理論から30 Kは越えないであろうと考えられていた [2]。銅酸化物には、液体窒素の沸点である77 Kを上回る高い T_c を持つ超伝導体が、いくつも存在する。このことは、安価な液体窒素が超伝導の冷媒として使用できるということであり、実用材料として魅力的な物質であることから注目をあつめている。

1988年に発見された基本組成 $TiM_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$ および $Tl_2M_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ ($M = Ba$ または Sr) で表される一連の銅酸化物は、Tl系銅酸化物高温超伝導体と呼ばれ、その T_c は、 n や M の種類に依存するが、最高で125 Kを示し、本研究が開始された時点では最高の T_c を示す物質群であった [3-6]。ちなみに現時点での最高の T_c を示す物質は、1993年に発見されたHg系の銅酸化物で、その T_c は常圧下で134 K、高圧下では150 Kまで上昇する [7,8]。

1-2 銅酸化物高温超伝導体の結晶構造

銅酸化物高温超伝導体は、いずれもペロブスカイト型構造を基本構造とする銅の複合酸化物である。ペロブスカイト型構造は基本組成 ABO_3 で表され、理想的には図1-1に示した様な立方晶である。小さな陽イオンBに酸素が6配位した正八面体が立方体の隅を占め、隣接した八面体同士が頂点を共有している。大きな陽イオンAは、これら八面体に囲まれた中央に位置する。銅酸化物超伝導体では、BサイトをCuが、Aサイトをアルカリ土類金属かランタノイドが占める。しかし、実際の結晶構造は理想的なペロブスカイト型構造からは離れた、多種多様なものである。これはペロブスカイト型構造が欠損や歪みを生じ易いことによるもので、特に銅酸化物超伝導体は、ヤーンーテラー効果の大きい Cu^{2+} がBサイトを占めているために、八面体が一つの軸の方向に伸び、結晶が歪みやすい。代表的な銅酸化物超伝導体の例として、図1-2に $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ [9]、図1-3に $YBa_2Cu_3O_z$ [10-13] の結晶構造を示した。

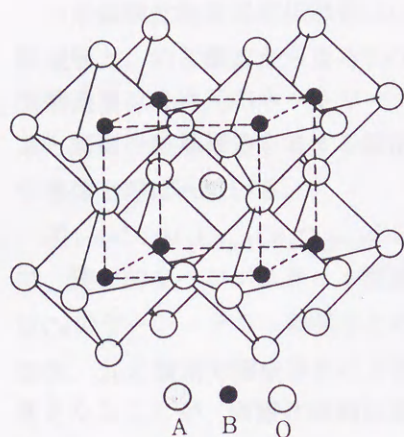


図1-1 ペロブスカイト型構造 (ABO_3)

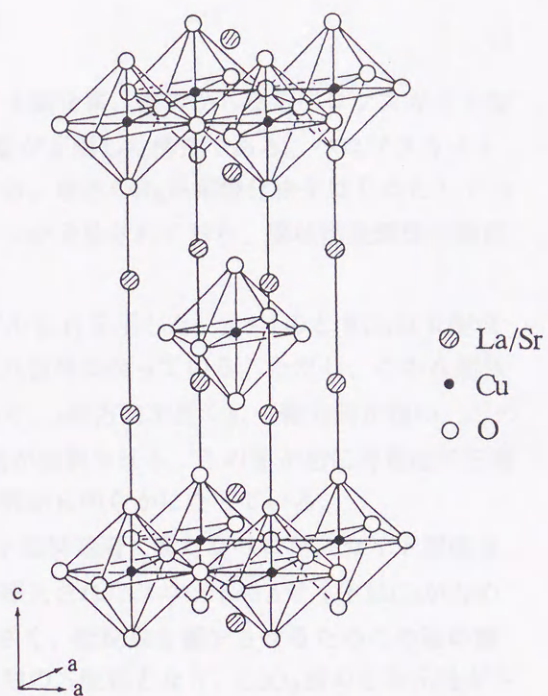


図1-2 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ の結晶構造

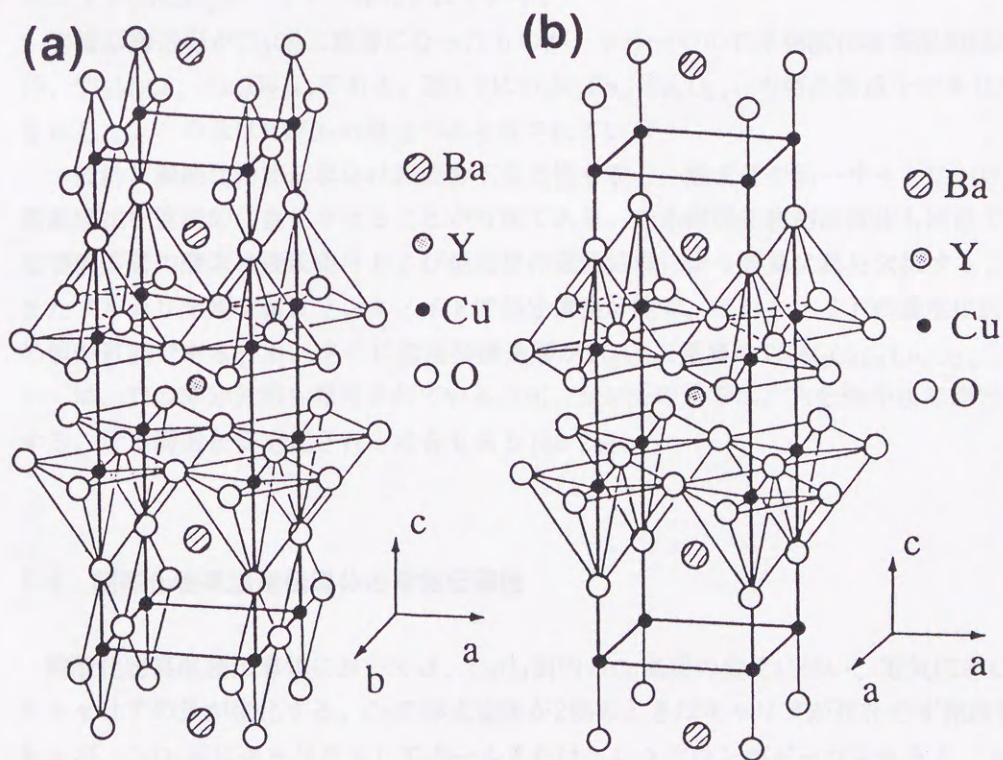


図1-3 $YBa_2Cu_3O_z$ の結晶構造、 $z = 7.0$ (a)、 $z = 6.0$ (b)

1-3 Tl系銅酸化物高温超伝導体の結晶構造

Tl系銅酸化物高温超伝導体はCu、アルカリ土類金属、酸素からなるペロブスカイト型構造層と、Tlと酸素からなるTlO岩塩型構造層が互層した構造である。ペロブスカイト型構造層は2次元のネットワークを組んでいる。前述のHg系銅酸化物をはじめとしてTl系と類似の結晶構造を有する銅酸化物がいくつか発見されており、層状構造銅酸化物超伝導体と呼ばれている。

図1-4に $\text{TlM}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ の結晶構造モデル [14] を示した。 $n=1$ のときCuは6配位で、理想的なペロブスカイト型構造と同様に八面体になっている。ただし、この八面体はCuのヤーン-テラー効果のために歪んでおり、 c 軸方向が長く a 、 b 軸方向が短い。この結果、Cuと酸素で構成された2次元の CuO_2 面が強調される。この面が超伝導電流の伝導面となることが、銅酸化物超伝導体全体の研究から明らかになっている。

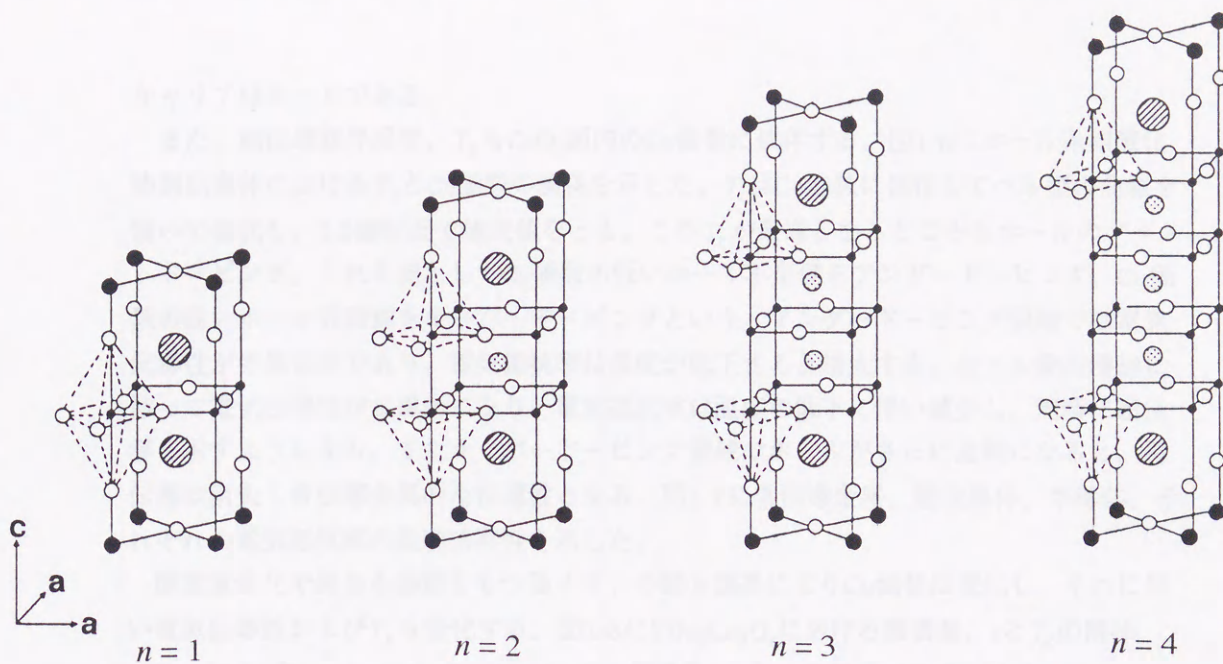
$n=2$ の結晶構造は、 $n=1$ のペロブスカイト型構造層に新たなペロブスカイト型構造の1ユニットを挿入したものと理解できる。挿入されたユニットのAサイトはCaが占めるが、CaはAイオンとしてはイオン半径が小さく、配位数を減少させるためこの層の酸素が欠損する。これによってCuはピラミッド型の5配位となり、 CuO_2 面の2次元性がさらに強調される。以後 n が増加するごとに、CuとCaからなる酸素欠損ペロブスカイト型ユニット CuCaO_2 が一つずつ挿入されていく。

岩塩型構造層が Tl_2O_2 二重層になったものが、もう一つのTl系銅酸化物高温超伝導体、 $\text{Tl}_2\text{M}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ である。図1-5に $\text{Tl}_2\text{M}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ の結晶構造モデル [15,16] を示した。この系はMがBaの場合のみ合成されている。

一般的に銅酸化物超伝導体は組成の不定比性を有し、酸素量や同一サイトにおける金属組成比を連続的に変化させることが可能である。Tl系銅酸化物超伝導体も同様で、岩塩型構造層の酸素は焼成条件および焼成後の還元処理により容易に部分欠損する [17]。またアルカリ土類金属はランタノイドで部分置換可能で、ランタノイドの濃度は広範囲の値が可能である [18]。さらに岩塩型構造層が Tl_2O_2 二重層の $\text{Tl}_2\text{M}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ においては、Tlの部分欠損も報告されている [19]。MがSrの系では、TlをPbやBiで部分置換することで構造が安定化される場合もある [20-25]。

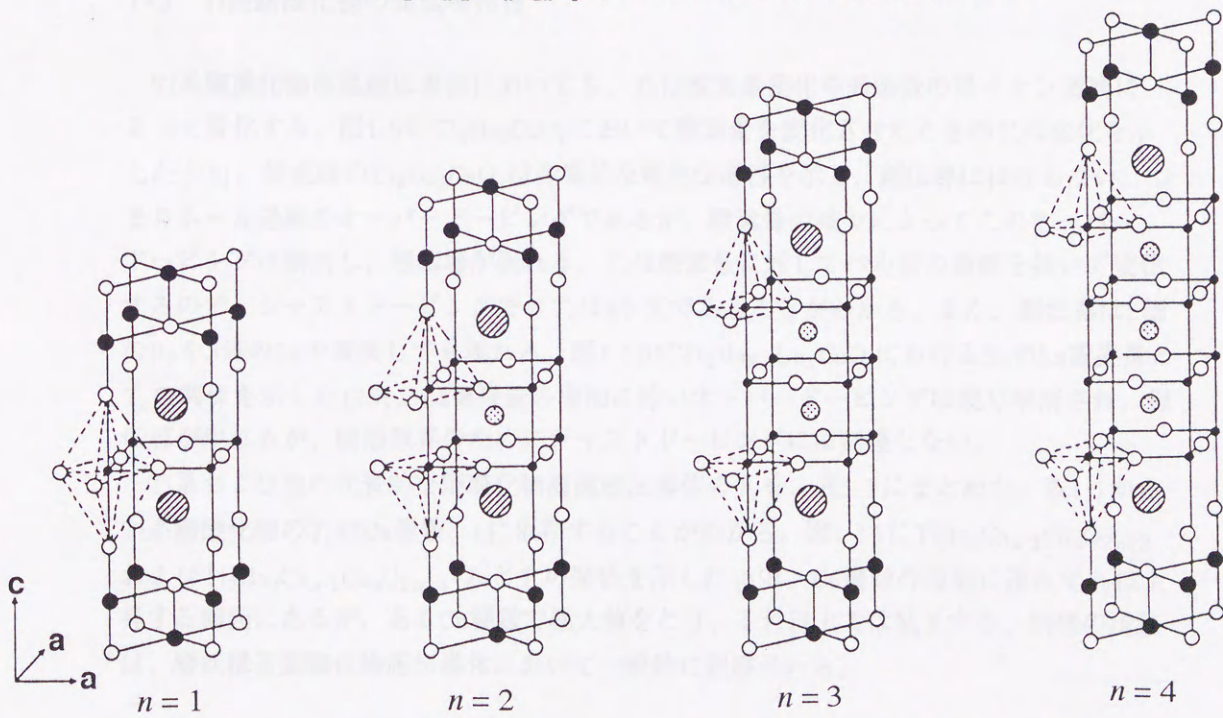
1-4 銅酸化物高温超伝導体の電気伝導性

銅酸化物高温超伝導体においては、 CuO_2 面内のCu価数の変化に伴い、電気伝導に携わるキャリアの量が変化する。Cuの形式価数が2価のときはキャリアが存在せず絶縁体であるが、 CuO_2 面にキャリアとしてホールまたはエレクトロンがドーピングされると、キャリア量に依存して電気伝導性が変化する。Tl系銅酸化物はホール系の超伝導体で、伝導



● Tl M Ca ● Cu ○ ○

図1-4 $\text{TlM}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ (M = BaまたはSr) の結晶構造モデル



● Tl M Ca ● Cu ○ ○

図1-5 $\text{Tl}_2\text{M}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ (M = BaまたはSr) の結晶構造モデル

キャリアはホールである。

また、超伝導臨界温度、 T_c も CuO_2 面内のCu価数に依存する。図1-6にホール系銅酸化物超伝導体における T_c とCu価数の関係を示した。 T_c はCu価数に依存してベル型の曲線を描いて変化し、2.2価付近で極大値をとる。この T_c が最高となるところをホールのジャストドーピング、これを境としてCu価数の低いホール不足側をアンダードーピング、Cu価数の高いホール過剰側をオーバードーピングという。アンダードーピング領域では電気伝導性が半導体的であり、電気抵抗率は温度が低下すると増大する。ホール量の増加に伴って電気伝導性が金属的になり、電気抵抗率は温度の低下に伴い減少し、同時に超伝導を示すようになる。またオーバードーピング領域でホールがさらに過剰になると、超伝導は消失し常伝導金属的な伝導性となる。図1-7に常伝導金属、超伝導体、半導体、それぞれの電気抵抗率の温度依存性を示した。

酸素量変化や異なる価数をもつ陽イオンの部分置換によりCu価数は変化し、それに伴い電気伝導性および T_c も変化する。図1-8に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ における酸素量、 z と T_c の関係[26]、および $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ におけるLaのSr置換量、 x と T_c の関係[27]を示した。

1-5 TI系銅酸化物の超伝導特性

TI系銅酸化物高温超伝導体においても、 T_c は酸素量変化や異価数の陽イオン置換によって変化する。図1-9に $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_z$ において酸素量を変化させたときの T_c の変化を示した[28]。焼成時の $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_z$ は金属的な電気伝導性を示し、超伝導にはならない。つまりホール過剰のオーバードーピングであるが、酸素量の減少によってこのオーバードーピングは解消し、超伝導が現れる。 T_c は酸素量に対してベル型の曲線を描いて変化するので、ジャストドーピングでの T_c は85 Kであることがわかる。また、超伝導は2価のBaを3価のLaで置換しても現れる。図1-10に $\text{Tl}_2\text{Ba}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_z$ におけるBaのLa置換量と T_c の関係を示した[29]。La置換量の増加に伴いオーバードーピングは幾分解消され、超伝導が現れるが、固溶限界のためにジャストドーピングには到達しない。

TI系および他の代表的な銅酸化物高温超伝導体の T_c を、表1-1にまとめた。表1-1からTI系銅酸化物の T_c はCu層数、 n に依存することがわかる。図1-11に $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ および $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ の n と T_c の関係を示した[39]。Cu層数の増加に連れて T_c は上昇する傾向にあるが、あるCu層数で極大値をとり、それ以上では低下する。同様の現象は、層状構造銅酸化物超伝導体において一般的に観察される。

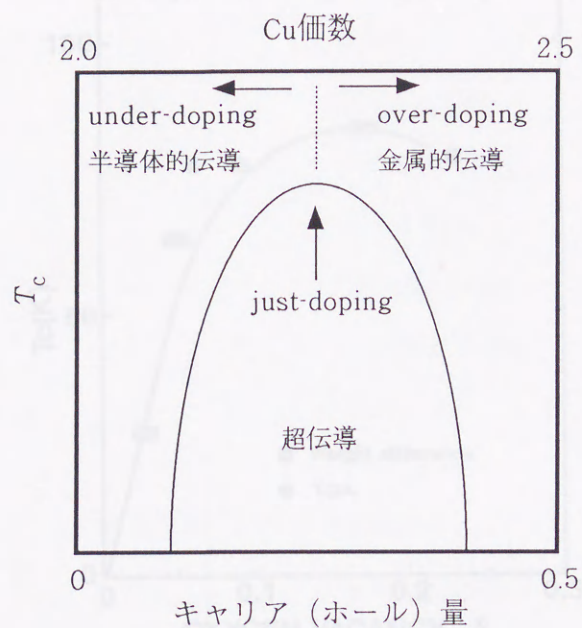


図1-6 ホール系銅酸化物超伝導体の T_c とCu価数の関係

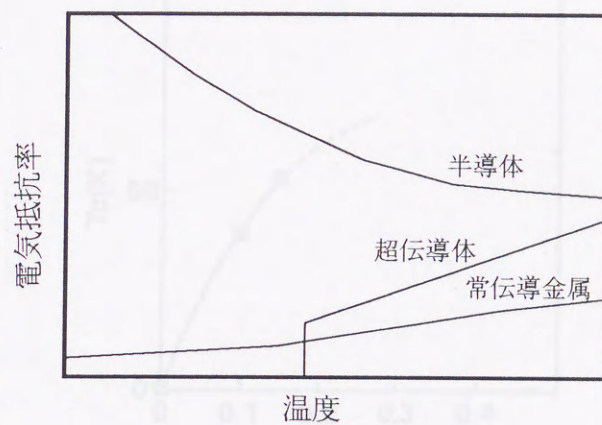


図1-7 電気抵抗率の温度依存性

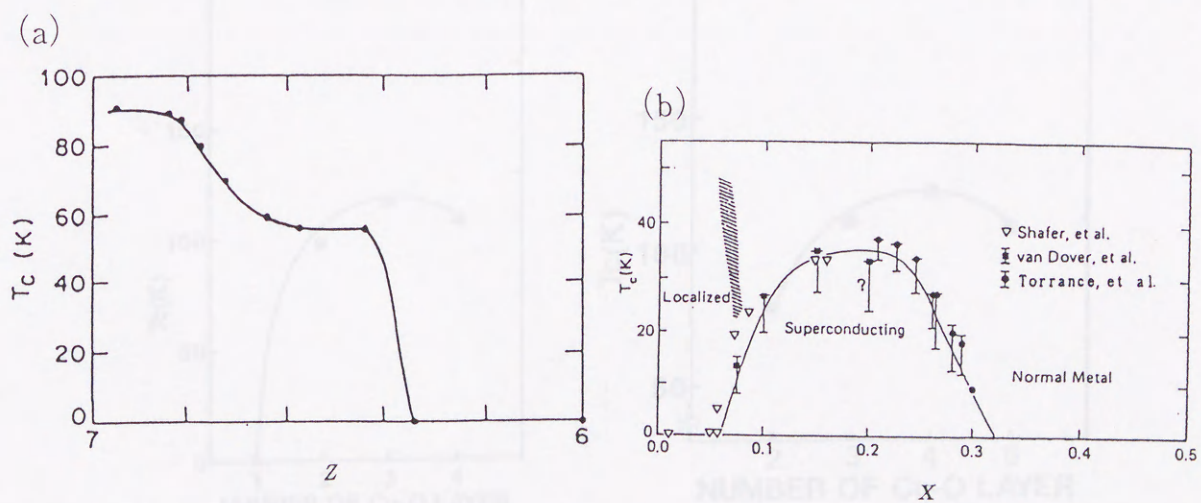


図1-8 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ の酸素量、 z と T_c の関係(a)、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ のLa置換量、 x と T_c の関係(b)

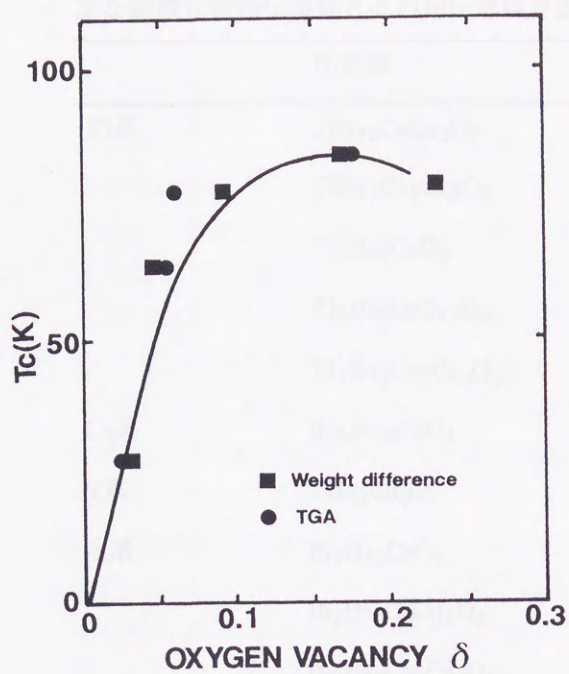


図1-9 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6-\delta}$ の
酸素減少量、 δ と T_c の関係

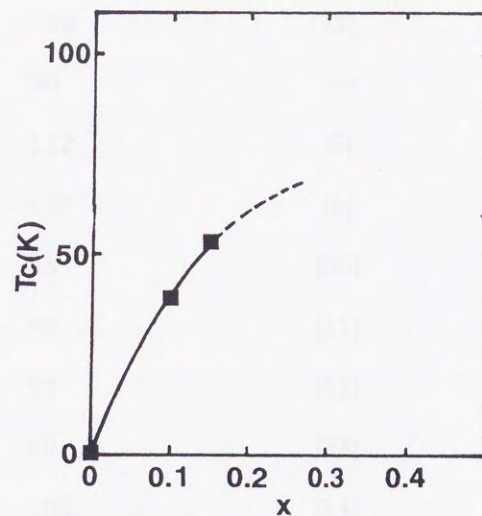


図1-10 $\text{Tl}_2\text{Ba}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_z$ の
La置換量、 x と T_c の関係

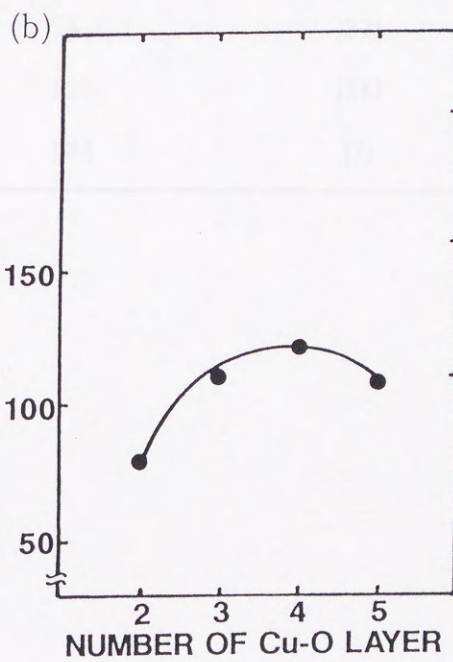
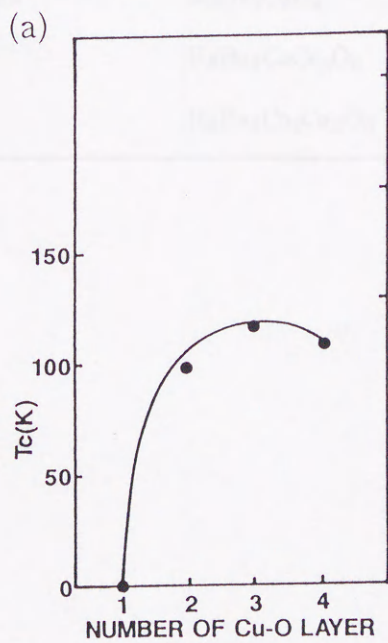


図1-11 $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ (a)および $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ (b)の n と T_c の関係

表1-1

主な銅酸化物超伝導体とその超伝導臨界温度、 T_c

	化合物	T_c / K	参考文献
Tl系	$\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$	85	[3]
	$\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$	120	[3]
	$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$	90	[4]
	$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	112	[5]
	$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	125	[6]
La系	$(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$	38	[30]
Y系	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	93	[31]
Bi系	$\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$	22	[32]
	$\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	80	[33]
	$\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	105	[34]
Pb系	$(\text{Pb}, \text{Cu})\text{SrLaCuO}_5$	38	[35]
	$\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}, \text{Y})\text{Cu}_3\text{O}_7$	83	[36]
Hg系	$\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$	94	[37]
	$\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$	125	[38]
	$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$	134	[7]

1-6 Tlの価数変動とホールの自己ドーピング

Tlイオンの価数としては1価と3価が可能であるが、組成、イオン半径および大気中での安定性から、Tl系銅酸化物中では3価であると考えるのが妥当である。さてTlの価数を3価とすると、TlO層が一層の $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ ではその組成から計算されるCuの形式価数が $(2 + 1/n)$ 価になり、 CuO_2 面内におけるホールの存在は明らかである。一方、 Tl_2O_2 二重層を持つ $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ の場合、Cuの形式価数は2.0価となり、この組成からはホールが期待されないことになる。しかし、 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ は高い T_c を有する超伝導体であるので、相応のホールが存在するはずである。また、 $n = 1$ の $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_z$ が示す金属的な電気伝導性は過剰なホールの存在を示している。

$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ におけるホールドーピングの原因としては、Tl欠損、CaのTlサイトへの固溶、 $\text{Tl}^{3+\delta} - \text{Cu}^{2+\delta}$ のような電荷移動による自己ドーピングが挙げられるが、主因は自己ドーピングである[28,29,40-47]。Tl6sバンドと $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ バンドを Tl_2O_2 二重層と CuO_2 面の構造を基に計算するとフェルミレベルに重なりがあり、自己ドーピングが可能な配置になっている[45,47]。事実、X線光電子分光では $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ におけるTl価数の低下が示唆されており、自己ドーピングは実験的にも支持される[29,43]。図1-12に、Tl系銅酸化物におけるTl4fコアレベルのX線光電子分光スペクトルを示した。Tl $_2\text{O}_2$ 二重層を持つ $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ および $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ では、ピークが低エネルギー側にシフトしており、価数の低下がうかがわれる。一方、TlO層が一層の $\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ のピークは、 Tl_2O_3 とほぼ同じ結合エネルギーであり、Tlは3価と考えられる。バンド計算からも、TlO層が一層のときはTlバンドとCuバンドが重ならないことが示されている[47]。



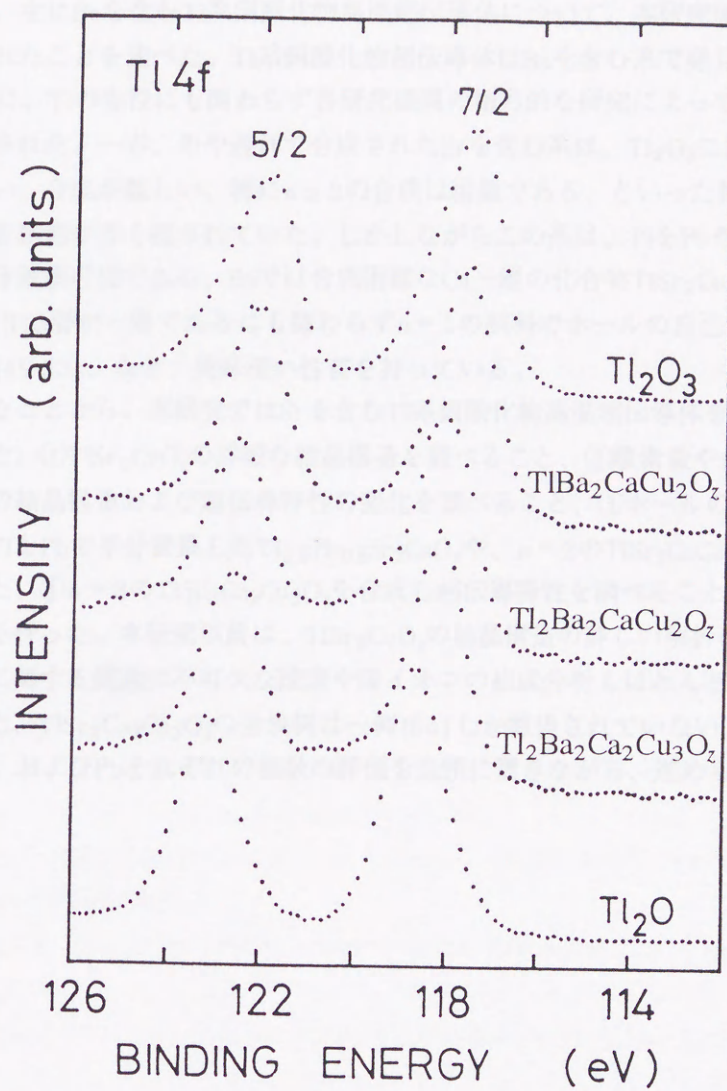


図1-12 Tl系銅酸化物におけるTl4fコアレベルスペクトル

1-7 本研究の目的

ここまで、主にBaを含むTl系銅酸化物高温超伝導体について、本研究開始時点までに明らかにされたことを述べた。Tl系銅酸化物超伝導体はBaを含む系で発見され、その高い T_c のために、Tlの毒性にも関わらず各研究機関の精力的な研究によって、多くの事実が明らかにされた。一方、やや遅れて合成されたSrを含む系は、 Tl_2O_2 二重層を持つ構造が得られない、合成が難しい、特に $n \geq 3$ の合成は困難である、といった制約があり、研究されるべき課題が多く残されていた。しかしながらこの系は、TlをPbやBiなど他の陽イオンで部分置換可能である、Baでは合成困難なCu一層の化合物 $TlSr_2CuO_z$ が合成できる[20,48]、TlO層が一層であるにも関わらず $n=1$ の試料でホールの自己ドーピングが報告される[49-53]、など、興味深い性質を持っている。

このようなことから、本研究ではSrを含むTl系銅酸化物高温超伝導体を研究対象として採り上げた。① $TlSr_2CuO_z$ の詳細な結晶構造を調べること、②酸素量や金属組成を変化させたときの結晶構造および超伝導特性の変化を調べること、③ホールの自己ドーピングについてTlをPbで半分置換した $Tl_{0.5}Pb_{0.5}Sr_2CuO_z$ や、 $n=2$ の $TlSr_2CaCu_2O_z$ においても検討すること、④ $n=3$ の $TlSr_2Ca_2Cu_3O_z$ を合成し超伝導特性を調べること、などを目的として研究を行った。本研究以前は、 $TlSr_2CuO_z$ の結晶構造の詳しい解析はなされておらず、ホールに関する議論に不可欠な酸素や陽イオンの組成分析もほとんど行われていなかった。また、 $TlSr_2Ca_2Cu_3O_z$ の合成例は一例[54]しか報告されていない。本研究は、常にCu、Tl、およびPbそれぞれの価数の評価を念頭に置きながら、進められた。

参考文献

- [1] J.G. Gavalier, Appl. Phys. Lett. 23 (1973) 480.
- [2] J. Bardeen, L.N. Cooper and J.R. Schrieffer, Phys. Rev. 106 (1957) 162; 108 (1957) 1175.
- [3] S. Nakajima, M. Kikuchi, Y. Syono, T. Oku, D. Shindo, K. Hiraga, N. Kobayashi, H. Iwasaki and Y. Muto, Physica C 158 (1989) 471.
- [4] Z.Z. Sheng, A.M. Hermann, A.El Ali, C. Alnasan, J. Estarda, T. Dotta and R.J. Matson, Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 937.
- [5] M.A. Subramanian, J.C. Calabrese, C.C. Torardi, J. Gopalakrishnan, T.R. Askew, R.B. Flippen, K.J. Morrissey, U. Chowdhry and A.W. Sleight, Nature 332 (1988) 420.
- [6] S.S.P. Parkin, V.Y. Lee, E.M. Engler, A.I. Nazzal, T.C. Huang, G. Gorman, R. Savoy and R. Beyers, Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 2539.
- [7] A. Schilling, M. Cantoni, J.D. Guo and H.R. Ott, Nature 363 (1993) 56.
- [8] C.W. Chu, L. Gao, F. Chen, Z.J. Huang, R.L. Meng and Y.Y. Xue, Nature 365 (1993) 56.
- [9] K. Kishio, K. Kitazawa, N. Sugii, S. Kanbe, K. Fueki, H. Takagi and S. Tanaka, Chem. Lett. (1987) 635.
- [10] C.C. Torardi, E.M. McCarron, M.A. Subramanian, H.S. Horowitz, J.B. Michiel, A.W. Sleight and D.E. Cox, ACS Symposium Series 351 (1987) 153.
- [11] Y. Syono, M. Kikuchi, K. Oh-ishi, K. Hiraga, H. Arai, Y. Matsui, N. Kobayashi and Y. Muto, Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L1498.
- [12] K. Hiraga, D. Shindo, M. Hirabayashi, M. Kikuchi, K. Oh-ishi and Y. Syono, Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L1071.
- [13] T. Kajitani, K. Oh-ishi, M. Kikuchi, Y. Syono and M. Hirabayashi, Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L1144.
- [14] S.S.P. Parkin, V.Y. Lee, A.I. Nazzal, R. Savoy and R. Beyers, Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 750.
- [15] K. Hiraga, D. Shindo, M. Hirabayashi, M. Kikuchi, N. Kobayashi and Y. Syono, Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L1848.
- [16] K. Hiraga, D. Shindo, M. Kikuchi and S. Nakajima, JEOL NEWS, Vol. 26E No. 2 (1988) 28.
- [17] S. Nakajima, M. Kikuchi, Y. Syono, T. Oku, K. Nagase, N. Kobayashi, D. Shindo and K. Hiraga, Physica C 182 (1991) 89.
- [18] S. Nakajima, M. Kikuchi, Y. Syono, N. Kobayashi and Y. Muto, Physica C 168 (1989) 57.

- [19] M. Kikuchi, T. Kajitani, T. Suzuki, S. Nakajima, K. Hiraga, N. Kobayashi, H. Iwasaki, Y. Syono and Y. Muto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) L382.
- [20] T. Kaneko, T. Wada, A. Ichinose, H. Yamauchi and S. Tanaka, *Physica C* **177** (1991) 153.
- [21] V. Manivannan, A.K. Ganguli, G.N. Subbanna and C.N.R. Rao, *Solid State Commun.* **74** (1990) 87.
- [22] G.H. Kwei, J.B. Shieh and H.C. Ku, *Physica C* **174** (1991) 180.
- [23] J.B. Shi, M.J. Shieh, T.Y. Lin and H.C. Ku, *Physica C* **162-164** (1989) 721.
- [24] D. Kovatcheva, A.W. Hewat, N. Rangavittal, V. Manivannan, T.N. Guru Row and C.N.R. Rao, *Physica C* **173** (1991) 444.
- [25] M.-H. Pan and M. Greenblatt, *Physica C* **176** (1991) 80.
- [26] R.J. Cava, A.W. Hewat, E.A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K.M. Rabe, J.J. Hrajevski, W.F. Peck Jr. and L.W. Rupp Jr., *Physica C* **165** (1990) 419.
- [27] J.B. Torrance, Y. Tokura, A.I. Nazzal, A. Bezing, T.C. Huang and S.S.P. Parkin, *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 1127.
- [28] Y. Shimakawa, Y. Kubo, T. Manako and H. Igarashi, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 11400.
- [29] S. Nakajima, M. Kikuchi, T. Oku, N. Kobayashi, T. Suzuki, K. Nagase, K. Hiraga, Y. Muto and Y. Syono, *Physica C* **160** (1989) 458.
- [30] H. Takagi, S. Uchida, K. Kitazawa and S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L123.
- [31] M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang and C.W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 908.
- [32] C. Michel, H. Hervieu, M.M. Borel, A. Grandin, F. Deslanges, J. Provost and B. Raveau, *Z. Phys. B* **68** (1987) 421.
- [33] H. Maeda, Y. Tanaka, Y. Fujimori and T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L209.
- [34] S. Ikeda, H. Ichinose, T. Kimura, T. Matsumoto, H. Maeda, Y. Ishida and K. Ogawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L999.
- [35] S. Adachi, K. Setsune and K. Wasa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) L890.
- [36] R.J. Cava, B. Batlogg, J.J. Krajewski, L.W. Rupp, L.F. Schneemeyer, T. Siegrist, R.B. von Dover, P. Marsh, W.F. Peck Jr., P.K. Gallagher, S.H. Glarum, J.H. Marshall, R.C. Farrow, J.V. Waszczak, R. Hull and P. Trevor, *Nature* **336** (1988) 211.
- [37] S.N. Putilin, E.V. Antipov, O. Chmaissem and M. Marezio, *Nature* **362** (1993) 226.
- [38] A. Schilling, M. Cantoni, J.D. Guo and H.R. Ott, *Nature* **363** (1993) 56.
- [39] Y. Syono, M. Kikuchi, S. Nakajima and A. Tokiwa, *Physica C* **190** (1991) 9.
- [40] Y. Syono, M. Kikuchi, S. Nakajima, T. Suzuki, T. Oku, K. Hiraga, N. Kobayashi, H. Iwasaki and Y. Muto, *MRS Symp. Proc.* **156** (1989) 229.

- [41] M. Kikuchi, S. Nakajima, Y. Syono, K. Nagase, R. Suzuki, T. Kajitani, N. Kobayashi and Y. Muto, *Physica C* 166 (1990) 497.
- [42] T. Suzuki, M. Nagoshi, Y. Fukuda, S. Nakajima, M. Kikuchi, Y. Syono and M. Tachiki, *Physica C* 162-164 (1989) 1387.
- [43] T. Suzuki, M. Nagoshi, Y. Fukuda, Y. Syono, M. Kikuchi, N. Kobayashi and M. Tachiki, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 5184.
- [44] C.C. Torardi, D. Jung, D.B. Kang, J. Ren and M.-H. Whangbo, *MRS Symp. Proc.* 156 (1989) 295.
- [45] D. Jung, M.-H. Whangbo, N. Herron and C.C. Torardi, *Physica C* 160 (1989) 381.
- [46] J.B. Goodenough and A. Manthiran, *J. Solid State Chem.* 88 (1990) 115.
- [47] A. Manthiran, M. Paranthaman and J.B. Goodenough, *Physica C* 171 (1990) 135.
- [48] A.K. Ganguli and M.A. Subramanian, *J. Solid State Chem.* 93 (1991) 250.
- [49] M. Huve, C. Michel, C. Martin, M. Hervieu, A. Maignan, J. Provost and B. Raveau, *Physica C* 179 (1991) 214.
- [50] A. Sundaresan, C.S. Gopinath, A.S. Tambane, A.K. Rajarajan, A. Sharon, S. Subramanian, R. Pinto, L.C. Gupta and R. Vijayaraghavan, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6622.
- [51] M.-H. Whangbo and M.A. Subramanian, *J. Solid State Chem.* 91 (1991) 403.
- [52] M.A. Subramanian, in : *ICMS-93 Superconducting Materials*, eds. J. Etourneau, J.B. Torrance and H. Yamauchi, *Technology Transfer Series*, series ed. A. Kiku-Lari (1993) p.167.
- [53] M.A. Subramanian and A.K. Gangli, in : *Thallium-based high-temperature superconductors*, eds. A.M. Hermann and J.V. Yakhmi, *Appl. Phys. A Series of Professional Reference Books*, series ed. A.M. Hermann (1994) p.347.
- [54] P.E.D. Morgan, T.J. Doi and R.M. Housley, *Physica C* 213 (1993) 438.

実験

第2章 実験

2-1 試料合成

全ての試料合成は、各金属酸化物および Sr_2CuO_3 を原料に、通常の固相反応法により行った。 Sr_2CuO_3 は予め SrCO_3 と CuO を定比に混合、空气中 950°C で焼成して得た。 CaO は CaCO_3 を空气中 900°C で加熱分解して得た。その他の金属酸化物は全て市販試薬を用いた。これら原料を所定の比に秤量し、めのう乳鉢で混合後、油圧プレスを用いて直径 10 mm のペレットに成型した。 Tl の毒性を考慮し、試料混合はグローブボックス内で行った。蒸気圧の高い Tl 酸化物を効率よく系内に取り込ませるため、ペレットは金箔でくるむか、場合によっては金箔を溶接した袋に封入して焼成した。焼成には管状電気炉を用い、石英の炉心管中に挿入して行った。万が一の事故のときの Tl による室内汚染を防ぐため、電気炉はドラフト中に設置し、炉心管中には常に酸素ガスを流した。また環境への Tl 排出を防ぐために、炉心管の末端には石英ウールを詰めて排気中の Tl を吸着させ、さらに排気は重クロム酸溶液を通して排出した。

焼成後の試料は、必要に応じて窒素アニールや Ar アニール、または Zr 箔と共に石英管中に真空封入して加熱処理し、酸素量を変化させた。

詳細な合成条件および処理条件は、各章の実験項目で後述する。

2-2 結晶構造解析

2-2-1 結晶系と格子定数

得られた試料の相の同定、および結晶系と格子定数の決定を粉末X線回折および電子回折により行った。

X線回折では、物質にX線を入射したときに弾性散乱された散乱X線による回折現象を利用して、結晶構造を解析する[1,2]。本研究では、無数の微結晶にX線を入射した際に得られる回折線を、試料を中心とした円周上を回転する計数管で検出した。測定は理学電機製の角度分散型X線回折装置を使用し、X線の強度を計数管の回転角 2θ の関数として記録した。試料の一部をめのう乳鉢で粉末にし、無反射板上にアセトンで展開して測定に用いた。入射X線には $\text{Cu K}\alpha$ 線を用い、得られた回折パターンから生成物を同定し、結晶系を決定した。格子定数は各回折線の指数と角度から最小二乗法を用いて精密化した。相の同定および結晶系の決定には計数管の回転速度を $2^\circ (2\theta) / \text{min}$ 、時定数 1 sec とし、格子定数の精密化には $1/2^\circ / \text{min}$ 、時定数 2 sec とした。

電子回折では、物質に電子ビームを入射したときの散乱電子による回折現象を利用す

る [3]。ただし、電子回折ではX線の様に多結晶からの回折ではなく、微小の単結晶からの回折像を得ることができる。回折パターンは日本電子製の200 kV透過型電子顕微鏡JEM-200CXを用いて観察し、内蔵のカメラで撮影した。試料は粉末にし、ブタノールとエタノールの混合溶液でマイクログリッド上に分散させて観察した。回折パターンから結晶系、格子定数、および長周期構造についての情報を得た。

2-2-2 原子配列と原子位置

結晶中の原子配列と原子位置は高分解能電子顕微鏡観察 (HREM) と粉末X線回折および中性子回折データのリートベルト解析により決定した。

HREMでは原子配列と原子位置を直接観察することが可能である。電子ビームを試料に入射した際の透過電子を、数段のレンズで結像し、顕微鏡内蔵のカメラで撮影した。高分解能の原子像では、原子番号の大きい原子ほど大きく濃いスポットとして観察される。観察には、世界最高クラスの分解能 (1.7 Å) を持つ日本電子製の400 kV透過型電子顕微鏡JEM-4000EXを用いた。観察試料は電子回折の場合と同様にして作製した。HREMで得られた像はマルチースライス法によるコンピュータシミュレーション像と比較検討した。

リートベルト解析は、構造モデルと適当なプロファイル関数から粉末X線または中性子回折パターンを計算し、それが実際の回折パターンと一致するように、最小二乗法を用いて各構造パラメータを精密化する方法である [4]。解析プログラムにはRIETAN [4]を用いた。粉末X線回折データは、Philips製の粉末X線回折装置APD-1700を用い、ステップスキャン方式で収集した。しかし、粉末X線回折データは、原子番号の大きい金属原子の構造パラメータを精密化するには有効であるが、酸素のように原子番号の小さい原子の構造パラメータの精密化には向かない。本研究では酸素に関する情報を得るため、粉末中性子回折を行った。酸素は中性子散乱断面積が大きく、中性子回折が有用である [5]。粉末中性子回折データは、日本原子力研究所のJRR-3Mにおいて高分解能粉末解析装置 (HRPD) により収集した。

2-3 組成分析

2-3-1 金属組成

試料の金属組成分析は、高周波誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析法および電子プローブ微小部X線分析法 (EPMA) により行った。

ICP発光分析法は、霧化した試料溶液を、高周波で誘起されたArのプラズマ炎中に導入して原子を励起し、得られた発光スペクトルの波長位置から定性、発光強度から定量分析をする方法である。固体試料は溶解して分析に用いる。多くの元素を広い濃度範囲

で同時に分析可能である [1]。分析試料は、溶解して約100 $\mu\text{g/ml}$ の硝酸酸性水溶液とし、各元素の標準試料もまた硝酸に溶かして試料溶液中の各元素濃度と同程度に調整した。標準試料には、 Ti_2O_3 、 Pb 、 SrCO_3 、 Cu 、 Nd_2O_3 の各試薬を用いた。これらの溶液を順次霧化してプラズマ炎に導入し、発光スペクトルを日立デュアルモノクロメータを用いて測定した。

EPMAでは、走査型電子顕微鏡 (SEM) 中で、試料表面に電子を照射した際に発生する各元素の特性X線を利用して分析する [6]。多元素を同時に分析可能なエネルギー分散型 (EDX) と、高分解能の波長分散型 (WDX) の2種類の測定方法があり、本研究では定性分析にEDX、定量分析にWDXを用いた。試料は、校正基準元素と共に樹脂に埋め込み、表面を研磨した後、炭素を真空蒸着して分析に用いた。定量分析では、SEM観察で均質な部分を数点選び、直径10 μm のスポット分析を行った。また、定性分析は、主に不純物の析出の有無を調べる目的で行った。分析には日本電子製のSEM、JSM-1500およびLink製のQX200EDX解析システム、または日本電子製のEPMA、JXA-8621MXを使用した。

2-3-2 酸素組成

酸素量は、ヨウ素滴定法、熱重量分析法、粉末中性子回折データのリートベルト解析により分析した。

試料を過剰のヨウ化カリウム存在下で塩酸酸性溶液に溶解すると、試料中の陽イオンはヨウ化物イオンにより特定の価数にまで還元される。ヨウ素滴定法は、このときに遊離したヨウ素をチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、電気中性則から酸素量を決定する方法である [7]。簡便で精度のよいデータが得られる。滴定の終点は東亜電波製の自動滴定装置AUT-301を用いて酸化還元電位の変化から決定した。また、溶存酸素の影響をできるだけ排除するため Ar 雰囲気下で滴定を行った。

熱重量分析法では、試料を一定の速度で温度変化させたときの重量変化を測定する。本研究では、予めヨウ素滴定法で酸素量を決めた試料を用いて、重量変化から酸素量の変化を調べた。測定は、真空理工製の示差熱天秤3000-TGAを用い、任意のガスを流して行った。また、酸素と同時に Ti の脱離過程も観察した。

構造解析の項で述べた粉末中性子解析データのリートベルト解析では、酸素原子サイトの占有率もパラメータのひとつとして精密化される [4]。このためサイトごとの酸素量を決定することが可能である。また、試料全体の酸素量は各サイトの占有率から計算される。

2-4 価数分析

酸化物イオンの価数を2価としたときのCu価数は、Cu以外の陽イオンの価数が明らかであれば、酸素量を基に電気中性則から容易に求めることができる。しかし、本研究で扱ったTl系銅酸化物は、Cu以外に複数の価数を取り得るTlとPbを含んでいる。本研究では必要に応じてCu、およびTl、Pbの価数をX線光電子分光法(XPS)またはX線吸収分光法によるX線吸収端構造(XANES)から調べた。

XPSは、光電効果を利用した表面分析法である。単一エネルギーのX線を固体に入射すると、各元素の内殻電子が光電子として放出される。この光電子のエネルギーから固体中の元素の種類や電子状態を分析する[8]。測定には、Surface Science Instruments製のSSX-100を使用し、入射X線にはビーム径300 μm のAl K α 線(1486.6 eV)を用いた。

X線吸収分光法では、物質のX線吸収量を入射X線のエネルギーに対して記録したスペクトルから、吸収原子の電子状態やその近傍の局所構造を検討する[9]。吸収スペクトルの吸収端付近がXANES、吸収端から50 eV~1000 eVの領域がX線吸収広域微細構造(EXAFS)、両方あわせてXAFSと呼ばれる。XANESからは吸収原子の電子状態と配位の対称性が、EXAFSからは吸収原子とその周囲の原子との距離、原子の種類や個数が調べられる。測定は高エネルギー物理学研究所の放射光施設のBL4Cで行った。また、試料は粉末にしてセロハンテープに分散し、測定に用いた。

2-5 超伝導特性

2-5-1 電気抵抗率

電気抵抗率の温度変化を測定し、電気伝導性および超伝導臨界温度、 T_c を調べ、超伝導特性の評価を行った。電気抵抗率は、端子と試料の接触抵抗やリード線の抵抗を排除できる、直流四端子法により測定した。直流四端子法では、試料表面に直線上に取り付けた四端子の、外側二端子に定電流を流して、内側二端子間の電圧を測定する[10]。浮遊起電力の影響を排除するため、電圧は電流の正負を反転して二回測定し、その平均値と試料断面積、端子間距離から電気抵抗率を計算した。測定は、チノー製の超伝導評価装置を用いて18 Kまで行った。端子は、酢酸ブチルで展開した銀ペーストで試料に固定するか、インジウムを用いて試料に圧着した。

2-5-2 磁化率

超伝導体は電気抵抗がゼロになるだけでなく、マイスナー効果による完全反磁性も示す。本研究では、磁化率測定からも超伝導特性の評価を行った。直流磁化率、または交流磁化率の温度変化を測定し、反磁性信号の出現する温度から T_c を求めた。

直流磁化率は、超伝導体の性質であるジョセフソン効果および磁束の量子化を利用した、超伝導量子干渉素子 (SQUID) [11] を用いて測定した。SQUIDを用いると磁束密度を磁束量子の単位で測定できる。測定にはQuantum Design製のMPMSR2を使用し、試料をゼロ磁場で5 Kまで冷却してから20 Oeの磁場をかけて昇温したときと、20 Oeの磁場中で冷却してそのまま昇温したとき、それぞれの磁化率変化を測定した。磁場中冷却時の5 Kにおける反磁性成分 (マイスナー成分) と試料密度から、超伝導体積分率も計算した。試料は50 mg程度の粉末を、富士フィルム製のシーロンフィルムで包んで市販のストローに充填し、測定に用いた。

交流磁化率測定は、電気抵抗率と同様にチノー製の超電導評価装置を用いて行った。一次コイルに交流電圧をかけたときに、試料を挿入した二次コイルに発生する誘導起電力の変化から磁化率を測定した。

参考文献

- [1] 庄野利之、脇田久伸編著、入門機器分析化学、三共出版.
- [2] X線回折の手引(改訂第3版)、理学電機株式会社(1985).
- [3] 滝山一善、電子顕微鏡分析法、共立出版.
- [4] F. Izumi, in: The Rietveld Method, ed. R.A. Young, Oxford University Press, Oxford (1993) chap. 13.
- [5] 星埜禎男、中性子回折、槇書店.
- [6] 合志陽一、佐藤公隆編、エネルギー分散型X線分析 半導体検出器の使い方、学会出版センター.
- [7] 前野悦輝、寺岡秀樹、松熊訓子、固体物理 26 (1991) No. 4 235.
- [8] P.A. Cox, The Electronic Structure and Chemistry of Solids, Oxford University Press.; 魚崎浩平、高橋誠、米田龍、金子晋訳、固体の電子構造と化学、技報堂出版.
- [9] 宇田川康夫編、X線吸収微細構造 XAFSの測定と解析、学会出版センター.
- [10] 小林典男、渡辺和男、武藤芳雄、セラミックスハンドブック (1988) 135.
- [11] 物理学大辞典、丸善 (1990).

第3章 TlSr₂CuO_zの結晶構造解析および

Tl_{0.5}Pb_{0.5}Sr₂CuO_zの結晶構造と超伝導特性の組成依存性

3-1 はじめに

第3章

TlSr₂CuO_zの結晶構造解析

および

Tl_{0.5}Pb_{0.5}Sr₂CuO_zの

結晶構造と超伝導特性の組成依存性

本章の内容の一部は

E. Ohshima, M. Kikuchi, M. Nagoshi, R. Suzuki, S. Nakajima, K. Nagase and
Y. Syono, Physica C 214 (1993) 182-186

E. Ohshima, M. Kikuchi, F. Izumi, K. Hiraga, T. Oku, S. Nakajima,
N. Ohnishi, Y. Morii, S. Funahashi and Y. Syono, Physica C 221 (1994) 261-268

にすでに発表した。

第3章 $\text{TlSr}_2\text{CuO}_z$ の結晶構造解析および

$\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CuO}_z$ の結晶構造と超伝導特性の組成依存性

3-1 はじめに

$\text{TlSr}_2\text{CuO}_z$ は、 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_z$ と表されるSrを含むTl系銅酸化物高温超伝導体の $n=1$ の場合である。単位格子中に CuO_2 面を一枚有し、Tl系銅酸化物では最も基本的な構造であるにも関わらず、報告は少ない。これは、酸素欠損のない $z=5$ でのCu価数が3.0と非常に高く不安定で、合成が難しいことが原因と考えられる。酸素欠損が導入されるとCuの高価数が解消されるため、酸素欠損のある $\text{TlSr}_2\text{CuO}_{5-\delta}$ が合成されている。 $\text{TlSr}_2\text{CuO}_{5-\delta}$ は斜方晶で、酸素欠損は主に CuO_2 面内に存在すると報告されている[1,2]。しかし、これまでの結晶構造解析は粉末X線回折データを基にしており、酸素欠損に関する議論は信頼性が乏しい。また、 $\text{TlSr}_2\text{CuO}_{5-\delta}$ は金属的な電気伝導性を示し、ホールが存在がうかがわれるが、超伝導にはならない[1]。

$\text{TlSr}_2\text{CuO}_z$ の Sr^{2+} を3価のランタノイドで部分置換すると、Cu価数が下がるために合成は容易になる[3,4]。Laの場合、置換量は0.5~1.0が可能で、結晶系は正方晶である。置換量によっては超伝導が発現し、1.0の TlSrLaCuO_z が T_c の最高値45 Kを示す。しかし、組成から計算すると、酸素量が最大の $z=5$ としてもTlが3価ならばCuは2.0価で、ホールの存在を説明できない。実は、このときのホールの供給源として、 Tl_2O_2 二重層を持つ $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ 同様のホールの自己ドーピングが考えられており、最近ではTl価数分析やバンド計算も行われている[3-7]。

$\text{TlSr}_2\text{CuO}_z$ の Tl^{3+} を Pb^{4+} で部分置換した報告もある[2,8-12]。TlとPbの比が1:1ちょうど $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CuO}_z$ は、合成が容易で結晶系は正方晶である。電気伝導性は金属的であり、超伝導にはならない。つまり、オーバードーピングであると考えられるが、 Sr^{2+} を3価のランタノイドで置換すると超伝導が発現する。また、酸素量を減少させても、超伝導になると報告されている[12]。

本研究の目的の一つは、 $\text{TlSr}_2\text{CuO}_z$ の詳細な構造を明らかにすることである。本章では最初に、酸素が欠損した $\text{TlSr}_2\text{CuO}_z$ を合成して結晶構造解析を行った結果について述べる。構造解析には、高分解能電子顕微鏡を用いた局所構造観察と、粉末中性子回折データのリートベルト解析による平均構造解析を併用し、酸素位置まで含めた詳細な結晶構造を決定した。

目的の二つ目は、TlサイトをPbで半分置換した $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CuO}_z$ においてホール自己ドーピングを検討することである。本研究以前に、超伝導化は報告されていたが、ホールに関する議論に必要な組成分析が行われていなかった。そこで、本研究は組成分析を行いながら、 $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CuO}_z$ の酸素量とSrサイトのランタノイド置換量を変化させ

て、結晶構造と電気伝導性の変化を調べることから始めた。Laは超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ をつくる可能性があるため、本研究ではランタノイドとしてNdを用いた。本章ではこれらの結果についても述べるが、ホールの自己ドーピングに関する詳細な議論は第5章でまとめる。

3-2 $\text{TlSr}_2\text{CuO}_z$ の結晶構造解析

3-2-1 合成および組成

$\text{TlSr}_2\text{CuO}_z$ の合成は Tl_2O_3 、 Sr_2CuO_3 を原料とし、通常の固相反応法により行った。原料を組成比通りに混合後、ペレットに成型した。これを金箔を溶接して作った袋に封入し、酸素気流中、 875°C で24時間焼成後、室温に急冷して目的の化合物を得た。焼成試料は粉末X線回折により、単相であることを確認した。

ヨウ素滴定法による酸素量分析の結果、酸素量、 $z = 4.53$ で、単位格子あたり約0.5個の酸素が欠損していることがわかった。

3-2-2 粉末X線回折および電子回折

図3-1に $\text{TlSr}_2\text{CuO}_z$ の粉末X線回折パターンを示す。粉末X線回折から結晶系は斜方晶で、格子定数は $a = 3.661(1) \text{ \AA}$ 、 $b = 3.782(1) \text{ \AA}$ 、 $c = 8.965(1) \text{ \AA}$ であることがわかった。しかし、この格子定数からは指数の付けられない小さなピークが 12° および 29° 付近に観察された。これらは、 b 軸方向の2倍周期に基づくピークとして説明でき、 b 軸方向に何らかの長周期性が存在することを示している。図3-1中にはこの周期性を考慮して、格子定数 b を2倍にとった指数を付した。

次に $\text{TlSr}_2\text{CuO}_z$ の電子回折パターンを図3-2に示す。写真A、B、Cにおける電子ビームの入射方向は、それぞれ $[100]$ 、 $[010]$ 、 $[001]$ である。これらの電子回折パターンは、粉末X線回折パターンと同様に、 $\text{TlSr}_2\text{CuO}_z$ が斜方晶であることを示している。空間群は Pmmm であった。また、 b^* 方向には通常のペロブスカイトの2倍周期のスポットが観察されるが、 a^* 方向では観察されない。これらも、粉末X線回折での観察事項とよく一致する。ところで、写真DはAと同様に $[100]$ 入射の回折パターンであるが、 b^* 方向に2倍および3倍周期のスポットが、ストリークを伴って観察される。これは、 b 軸方向の長周期性の乱れを示している。

以上から、本研究で合成した試料には、 b 軸方向に秩序配列が存在し、その周期性は、通常のペロブスカイトの2倍が基本であるが、不完全な秩序配列を示す部分も存在すると考えられる。

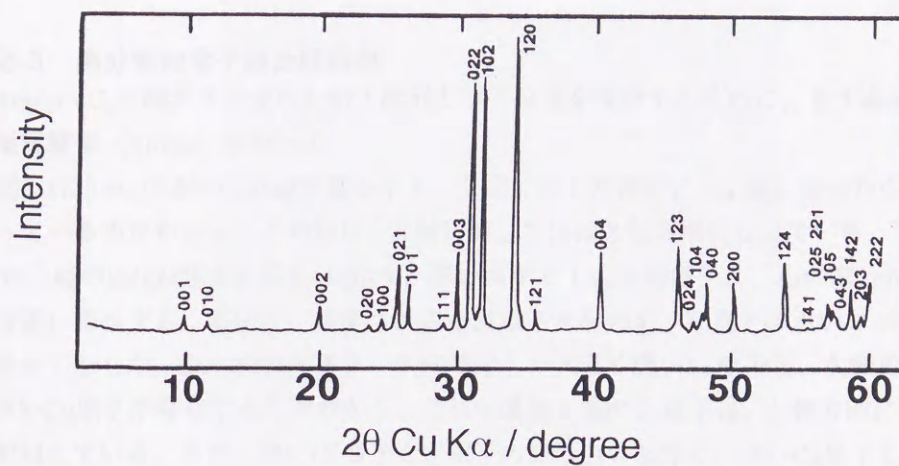


図3-1 $\text{TlSr}_2\text{CuO}_z$ の粉末X線回折パターン

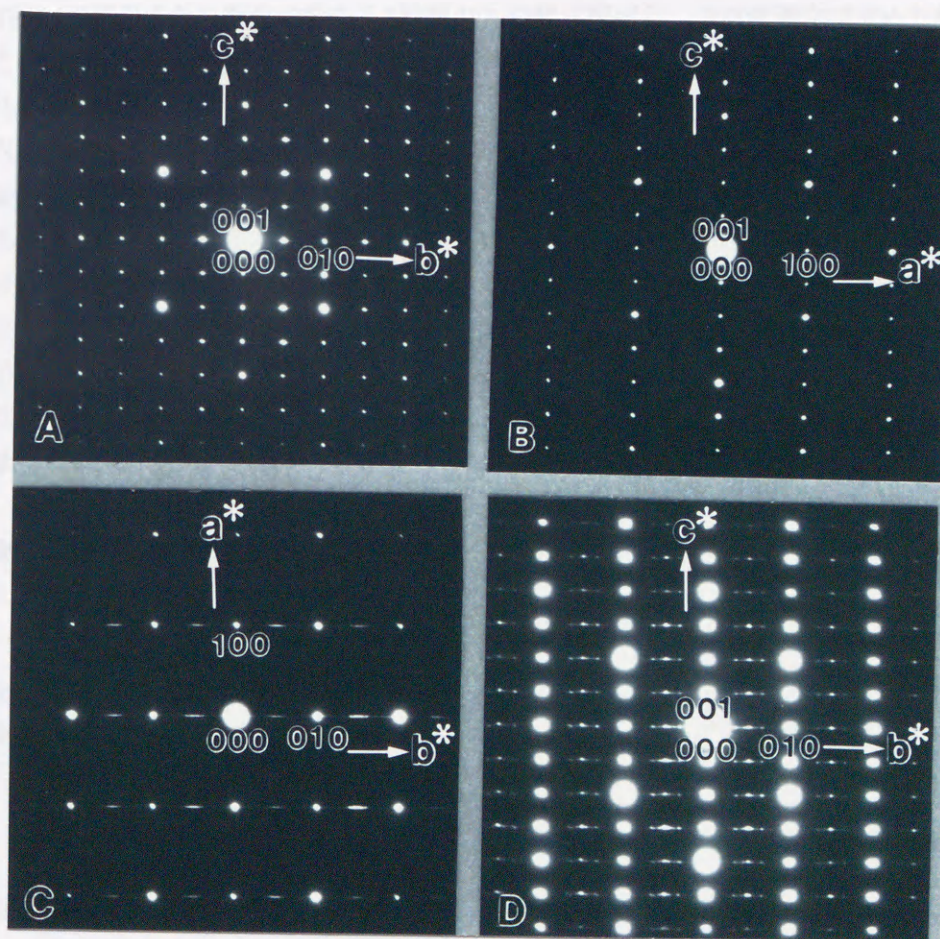


図3-2 $\text{TlSr}_2\text{CuO}_z$ の電子回折パターン、AとD[100]入射、B[010]入射、C[001]入射

3-2-3 高分解能電子顕微鏡観察

TlSr₂CuO_zの酸素まで含めた原子配列と原子位置を検討するために、まず高分解能電子顕微鏡観察(HREM)を行った。

図3-3に[001]入射のHREM写真を示す。矢印で示した部分に、*a*軸に沿った白い筋が走っているのがわかる。この筋は、*b*軸に関してほぼ2倍周期になっている。次に、[100]入射のHREM写真を図3-4に示す。黒いスポットが金属原子に、白い部分が酸素原子の位置に相当する。図中に、推定される金属原子の配列を、写真上の黒いスポットと対応させて示した。Cuに注目すると、矢印で示した大きく濃いCu原子と、矢印のない小さく淡いCu原子が存在するのがわかる。これら濃淡2種のCu原子は、*b*軸方向に交互に秩序配列している。また、濃いCu原子とTl原子の間の白い部分と、淡いCu原子とTl原子の間の白い部分とを比較すると、前者は明るく、後者は薄暗い。この部分は、*c*軸方向からCuに配位した酸素の位置に相当することから、濃いCu原子と淡いCu原子は互いに配位の状態が異なっていると考えられる。

HREMで観察された配位の異なる2種類のCuの秩序配列と、ヨウ素滴定で求めた組成式当たり0.5個の酸素欠損とを考慮した、結晶構造モデルを図3-5に示した。このモデルはTiO₆八面体、CuO₆八面体、CuO₄平面、およびSrイオンで構成されている。酸素はCuO₂面内から欠損し、酸素欠損の秩序配列に伴って、CuO₆八面体と*c*軸を含むCuO₄平面とが*b*軸方向に交互に配列している。構造モデルを*a*軸方向から眺めると、CuO₆八面体ではCuと酸素が重なっているが、CuO₄平面では重なる酸素が存在しない。この関係が、HREM写真での黒化度に差を与えられと考えられる。つまり、図3-4に示した[100]入射のHREM写真で観察された濃淡2種のCu原子は、濃い方がCuO₆八面体のCu、淡い方がCuO₄平面のCuに相当する。また、TlとCuの間の酸素は、CuO₆八面体ではヤーン-テラー効果のためにTl寄りに、CuO₄平面では4配位のCu-O距離からTlとCuの中間付近に位置すると思われる。この*c*軸方向の位置の違いがHREM写真での明るさの違いの原因と考えられる。

酸素欠損が秩序配列したCuO₂面、正確には酸素が0.5個欠損したCuO_{1.5}面を、図3-5から抜き出して図3-6に模式的に示した。*a*軸に沿った酸素が1列置きに欠損し、結果として*b*軸方向に2倍周期が現れている。図3-3の[001]入射HREM写真で観察された、*a*軸に沿った白い筋は、このCuO_{1.5}面内の酸素欠損の秩序配列によるものと考えられる。図中の各サイトに付した原子名は、後述する中性子回折データのリートベルト解析(解析B)で用いたものである。

3-2-4 粉末中性子回折データのリートベルト解析

図3-5に示した結晶構造モデルの正当性を調べるため、粉末中性子回折データのリートベルト解析を行った。本研究では、単位格子をTlSr₂CuO_zにとった場合(解析A)と、図3-5の結晶構造モデルに基づき、単位格子を*b*軸方向にペロブスカイトの2倍の

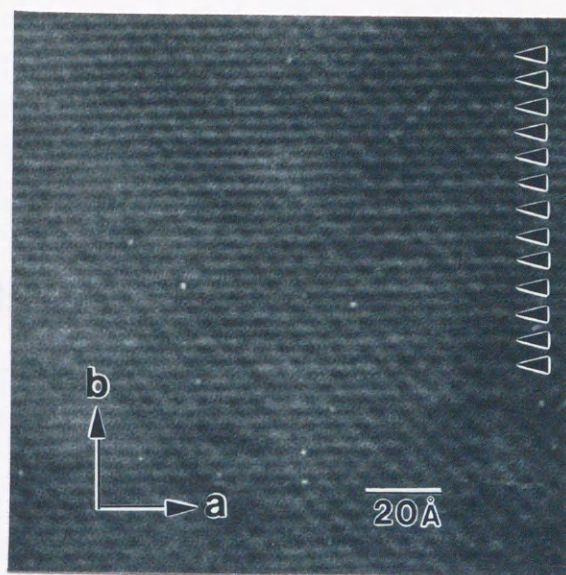


図3-3 $\text{TiSr}_2\text{CuO}_z$ のHREM写真、 $[001]$ 入射

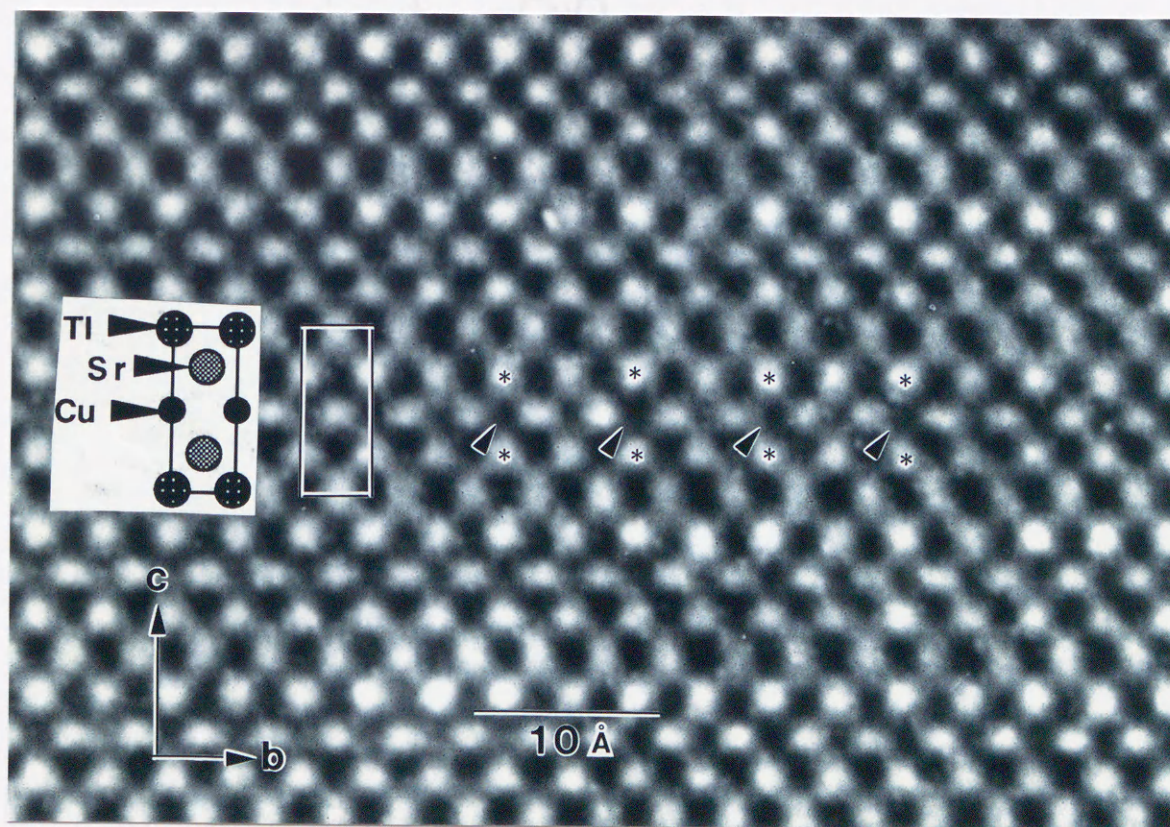


図3-4 $\text{TiSr}_2\text{CuO}_z$ のHREM写真、 $[100]$ 入射

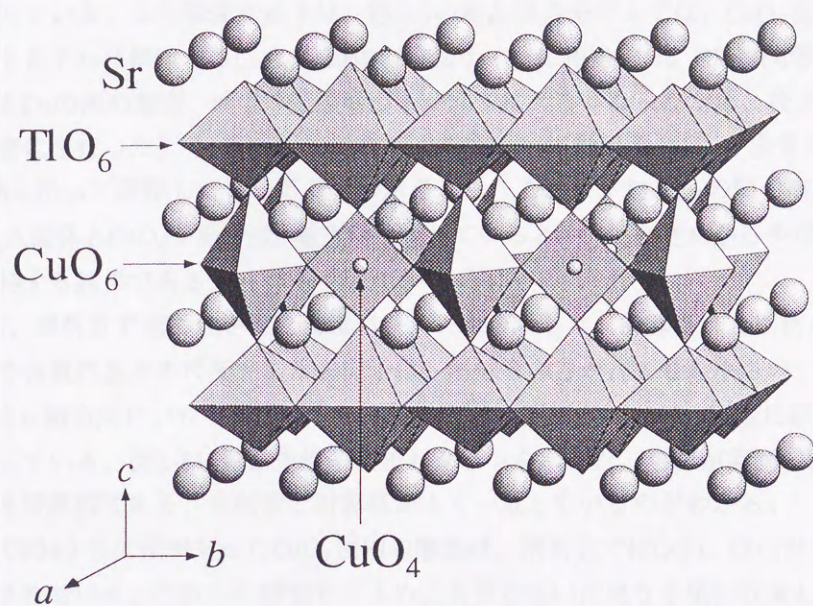


図3-5 $\text{TlSr}_2\text{CuO}_{4.5}$ の結晶構造モデル

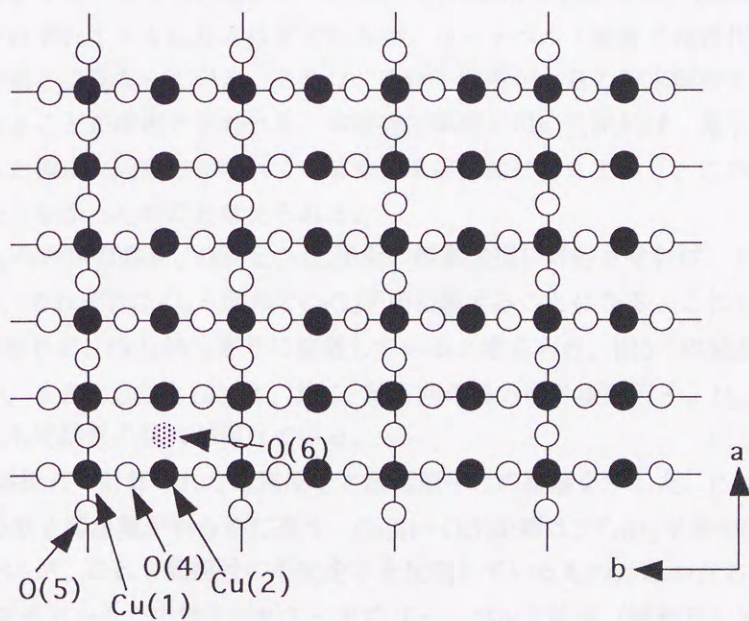


図3-6 酸素欠損が秩序配列した $\text{CuO}_{1.5}$ 面モデル

Tl₂Sr₄Cu₂O₂にとった場合（解析B）の2種類の解析を行った。それぞれの解析に用いた原子名を、図3-7の構造モデルに示した。

表3-1に、解析Aで精密化された構造パラメータを示した。Tl、およびTlO層の酸素、O(1)は、ほとんど欠損していない。また、CuO₂面内のa軸に沿った酸素、O(4)は、約40%も欠損している。この酸素サイトは、図3-5の結晶構造モデルでは、CuO₂面内の酸素欠損サイトとそれに隣接するCuO₆八面体の酸素サイトに相当する。HREMで明暗が観察されたTlとCuの間の酸素、O(2)の熱振動因子が非常に大きくなったため、異方性熱振動因子の精密化を行った。その結果、c軸方向の異方性熱振動因子、 U_{33} が非常に大きく、O(2)がc軸に沿って変位している可能性が示された。これは、TlとCuの間の酸素位置が、CuO₆八面体とCuO₄平面ではc軸方向にずれているという、HREMから予想されたモデルを支持する結果である。

表3-2に、解析Bで精密化された構造パラメータを示した。計算された回折パターンと実測値との合致の良さの尺度であるR因子は、解析Bの方がAよりも小さい。これは、単位格子をb軸方向にペロブスカイトの2倍にとった解析Bの方が、実際に即していることを示している。図3-8に粉末中性子回折パターンを示した。点線が実測値、実線が解析Bによる計算値である。実測値と計算値がよく一致しているのがわかる。

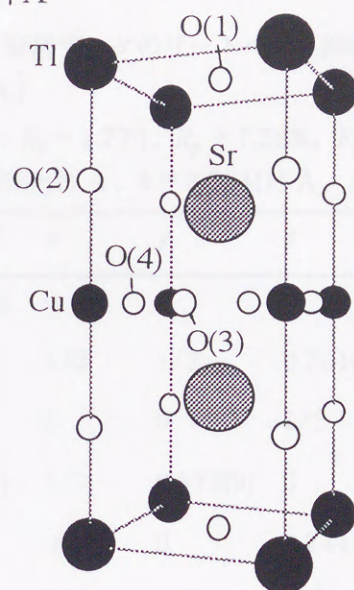
解析Aで約40%欠損があったCuO₂面内の酸素は、解析BではO(5)、O(6)の2つのサイトに分割されている。これらの酸素サイトの占有率が互いに異なる値に収束したことから、CuO₂面内における酸素欠損の秩序配列が裏付けられた。図3-5の結晶構造モデルに従うなら、占有率の大きいO(5)がCuO₆八面体の酸素、占有率の小さいO(6)がCuO₄平面の酸素欠損に対応すると考えられる。このとき、O(5)とO(6)の占有率は、図3-6からもわかるように、それぞれ1と0になるはずであるが、リートベルト解析で精密化された占有率はこれらの値とは異なっている。これは、中性子回折が大量の粉末試料を用いた平均構造解析であることが原因と思われる。本研究で解析に用いた試料は、電子回折パターンでも示された様に、周期性が乱れているものを部分的に含んでおり、このため占有率が1と0にならなかったのだと考えられる。

O(5)をCuO₆八面体の酸素、O(6)をCuO₄平面の酸素欠損に対応させれば、TlとCuの間のO(2)とO(3)は、それぞれCuO₆八面体とCuO₄平面に属することになる。これらはzの値から、O(2)がTl寄りに、O(3)がCu寄りに位置していると考えられ、図3-5の結晶構造モデルと矛盾しない。また、O(2)とO(3)は、共にc軸方向の異方性熱振動因子、 U_{33} が非常に大きく、ここにも周期性の乱れが現れている。

表3-3に、解析Bで計算された金属原子と酸素原子との距離を示した。Cu(1)-O(2)とCu(2)-O(3)の原子間距離が明らかに違う。Cu(2)-O(3)距離は、CuO₄平面のCu-O距離としてはやや長いが、これも周期性の不完全さを反映しているものと思われる。

図3-5の構造モデルと、中性子回折データのリートベルト解析（解析B）で精密化された原子の位置を基に、[100]入射のHREM像のコンピュータシミュレーションを行った。

解析A



解析B

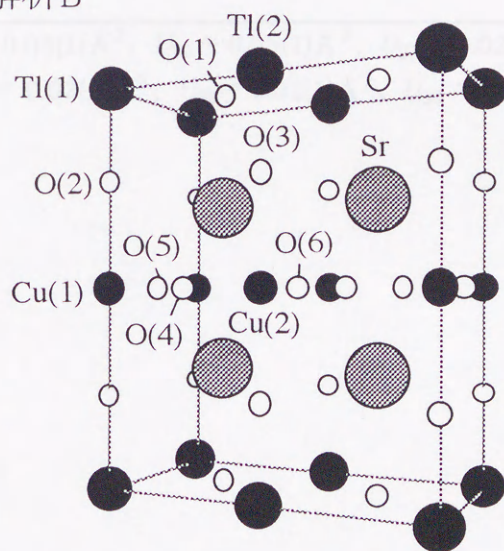


図3.7 リートベルト解析用の構造モデル

単位格子を $\text{TlSr}_2\text{CuO}_z$ にとった場合（解析A） $\text{Tl}_2\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{O}_z$ にとった場合（解析B）

表3-1

TlSr₂CuO_zの粉末中性子回折データのリートベルト解析による

構造パラメータ (解析A)

 $R_{wp} = 9.98\%$ ($S = R_{wp} / R_e = 1.77$), $R_p = 7.28\%$, $R_I = 4.65\%$, $R_F = 3.25\%$ 空間群 Pmmm, $a = 3.660(1) \text{ \AA}$, $b = 3.784(1) \text{ \AA}$, $c = 8.965(1) \text{ \AA}$

原子	サイト	占有率	x	y	z	熱振動因子/ \AA^2
Tl	1a	0.98(6)	0	0	0	a
Sr	2t	1	1/2	1/2	0.291(1)	1.1(3)
Cu	1c	1	0	0	1/2	0.5(3)
O(1)	2o	0.46(4)	1/2	0.573(9)	0	1.7(10)
O(2)	2q	1	0	0	0.244(2)	b
O(3)	1g	1	0	1/2	1/2	0.8(4)
O(4)	1d	0.57(6)	1/2	0	1/2	0.4(9)

a) Tl: $U_{11} = 0.03(1) \text{ \AA}^2$, $U_{22} = 0.05(1) \text{ \AA}^2$, $U_{33} = 0.02(1) \text{ \AA}^2$, $B_{eq} = 2.6 \text{ \AA}^2$ b) O(2): $U_{11} = 0.02(1) \text{ \AA}^2$, $U_{22} = 0.02(1) \text{ \AA}^2$, $U_{33} = 0.09(2) \text{ \AA}^2$, $B_{eq} = 3.3 \text{ \AA}^2$ 図3-1 TlSr₂CuO_zの粉末中性子回折データ。点線が実験値、実線がリートベルト解析結果

表3-2

TlSr₂CuO_zの粉末中性子回折データのリートベルト解析による

構造パラメータ (解析B)

 $R_{wp} = 9.63\%$ ($S = R_{wp} / R_e = 1.72$), $R_p = 6.98\%$, $R_I = 4.53\%$, $R_F = 3.06\%$ 空間群 Pmmm, $a = 3.661(1) \text{ \AA}$, $b = 7.571(1) \text{ \AA}$, $c = 8.967(1) \text{ \AA}$

原子	サイト	占有率	x	y	z	熱振動因子/ \AA^2
Tl(1)	4y	0.25(3)	0.05(2)	0.032(7)	0	0.7(16)
Tl(2)	1e	0.95(9)	0	1/2	0	a
Sr	4v	1	1/2	0.248(3)	0.291(1)	1.0(2)
Cu(1)	1c	1	0	0	1/2	0.5(5)
Cu(2)	1g	1	0	1/2	1/2	0.5(5)
O(1)	4y	0.46(3)	0.549(13)	0.284(3)	0	1.2(10)
O(2)	2q	1	0	0	0.231(4)	b
O(3)	2r	1	0	1/2	0.259(4)	c
O(4)	2n	1	0	0.252(4)	1/2	0.6(3)
O(5)	1d	0.74(10)	1/2	0	1/2	0.6(7)
O(6)	1h	0.45(9)	1/2	1/2	1/2	= 振動因子O(5)

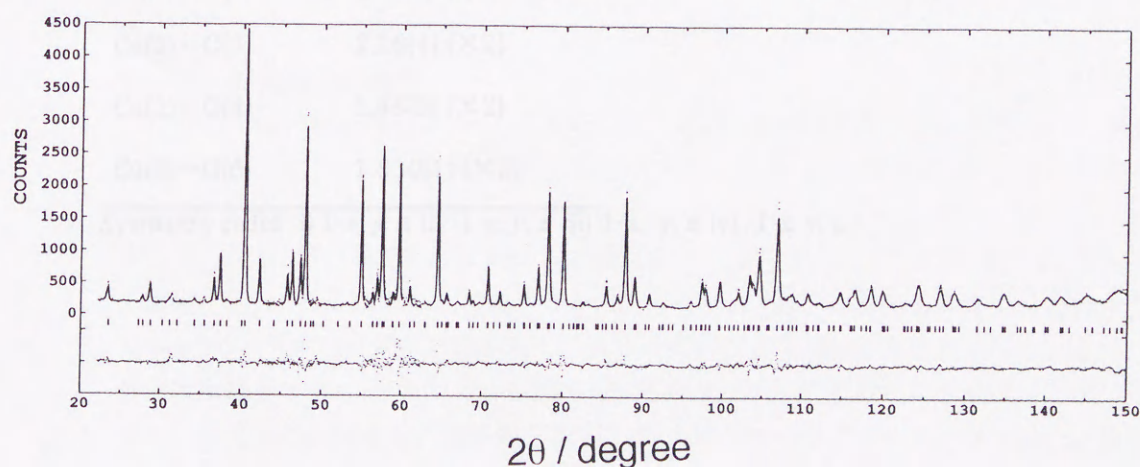
a) Tl(2): $U_{11} = 0.01(3) \text{ \AA}^2$, $U_{22} = 0.03(2) \text{ \AA}^2$, $U_{33} = 0.02(2) \text{ \AA}^2$, $B_{eq} = 1.6 \text{ \AA}^2$ b) O(2): $U_{11} = 0.03(2) \text{ \AA}^2$, $U_{22} = 0.02(2) \text{ \AA}^2$, $U_{33} = 0.05(2) \text{ \AA}^2$, $B_{eq} = 2.5 \text{ \AA}^2$ c) O(3): $U_{11} = 0.01(2) \text{ \AA}^2$, $U_{22} = 0.02(2) \text{ \AA}^2$, $U_{33} = 0.09(3) \text{ \AA}^2$, $B_{eq} = 2.8 \text{ \AA}^2$ 図3-8 TlSr₂CuO_zの粉末中性子回折パターン、点線が実測値、実線が解析Bの計算値

表3-3

TlSr₂CuO_zの金属原子と酸素原子の原子間距離 / Å (解析B)

Tl(1)–O(1 ⁱ)	2.40(8)
Tl(1)–O(1)	2.63(9)
Tl(1)–O(1 ⁱⁱ)	2.66(6)
Tl(1)–O(1 ⁱⁱⁱ)	2.80(6)
Tl(1)–O(2)	2.09(4) (×2)
Tl(2)–O(1 ^{iv})	2.32(4) (×3)
Tl(2)–O(1)	2.59(4) (×4)
Tl(2)–O(3)	2.33(4) (×2)
Sr–O(1)	2.63(1) (×2)
Sr–O(2)	2.68(2) (×2)
Sr–O(3)	2.66(2) (×2)
Sr–O(4)	2.620(5) (×2)
Sr–O(5)	2.65(2)
Sr–O(6)	2.67(2)
Cu(1)–O(2)	2.41(4) (×2)
Cu(1)–O(4)	1.91(3) (×2)
Cu(1)–O(5)	1.830(1) (×2)
Cu(2)–O(3)	2.16(4) (×2)
Cu(2)–O(4)	1.88(3) (×2)
Cu(2)–O(6)	1.830(1) (×2)

Symmetry codes : i) 1-x, y, z ii) -1-x, y, z iii) 1-x, -y, z iv) -1-x, y, z.

得られた像を図3-9に示した。図3-4に示した[100]入射のHREM写真とよく一致しており、構造モデルの正当性が裏付けられる。シミュレーションで仮定した観察条件は、デフォーカス-37.5 nm、試料の厚さ1.0 nmである。

配位数の違うCu原子が秩序配列する構造は、銅酸化物高温超伝導体YBa₂Cu₃O_{6.5}でもみられるが、この場合は平面4配位と直線2配位の秩序配列である[13]。本研究で解析したTlSr₂CuO_zでは、八面体6配位と平面4配位が配列しており、これは今までにない新しい構造である。また、本研究での解析結果から、TlSr₂CuO_{5.8}が金属的な電気伝導性を示すにも関わらず超伝導にならないのは、CuO₂面が大量の酸素欠損で破壊されているためと考えられる。

3-3 Tl_{0.5}Pb_{0.5}Sr₂CuO_zの構造および物性の酸素量依存性

3-3-1 合成および組成

合成はTl₂O₃、PbO、Sr₂CuO₃、CuOを原料に使い、通常の固相反応法により行った。原料を組成比通りに混合後、ペレットに成型して焼成した。焼成後の試料の一部は、Zr箔と共に石英管中に真空封入して加熱するZrゲッター処理を行った。Zrゲッター処理では、用いたZr箔の量に見合う分量の酸素を減少させることができる。Zrゲッター処理は、500~600℃で5~7日間行った。本研究では、焼成条件の変化および焼成後のZrゲッター処理により、様々な酸素量のTl_{0.5}Pb_{0.5}Sr₂CuO_zを合成した。

試料は、粉末X線回折によりほぼ単相であることを確認し、ヨウ素滴定法による酸素量分析、およびICP発光分析法による金属組成分析を行った。表3-4に各試料の合成条件と酸素量、および金属組成比を示した。酸素量は、欠損のない約5.0から、0.7も欠損した4.3まで広範囲に変化した。また、金属組成比は、分析した全ての試料においてほぼ仕込み通りであり、欠損はないと考えられる。

3-3-2 結晶構造の変化

本研究では、Tl_{0.5}Pb_{0.5}Sr₂CuO_zにおいて新たに斜方晶相を発見した。図3-10に、酸素欠損のほとんどない $z = 4.99$ と、酸素が約0.7欠損した $z = 4.31$ の粉末X線回折パターンを示した。 $z = 4.99$ は正方晶で、格子定数が $a = 3.736(1) \text{ \AA}$ 、 $c = 9.012(1) \text{ \AA}$ であったが、 $z = 4.31$ は斜方晶でTlSr₂CuO_zによく似たパターンを示し、 $a = 3.664(1) \text{ \AA}$ 、 $b = 3.795(1) \text{ \AA}$ 、 $c = 8.988(1) \text{ \AA}$ であった。斜方晶のTl_{0.5}Pb_{0.5}Sr₂CuO_zは今までに報告されていない。 $z = 4.31$ には不純物相としてわずかにSr₂CuO₂(CO₃)が含まれていた。また、粉末X線解析では、 $z = 4.31$ のみが斜方晶でその他は全て正方晶と見なせる。しかしながら、正方晶の試料でも、酸素量の減少に伴い $h00$ ピークがブロードになる様子が観察され、 a 軸方向の乱れがうかがわれる。

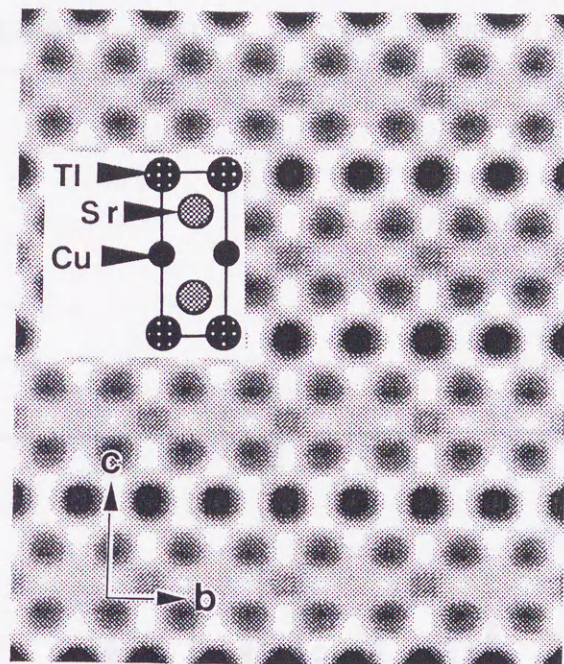


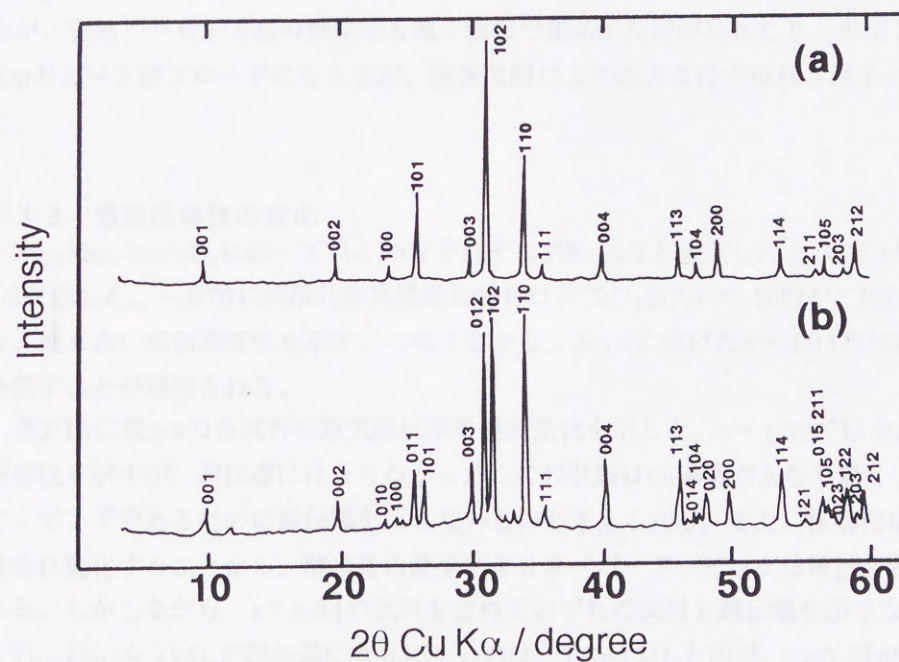
図3-9 HREM像のコンピュータシミュレーション、[100]入射

表3-4

 $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CuO}_z$ の合成条件と組成

合成条件	酸素量、 z	Tl	Pb	Sr	Cu ^{a)}
①焼成後炉冷	4.95 - 4.99	0.492	0.501	1.981	1
②①をZrゲッター処理	4.69 - 4.89				
③金箔で封入し焼成後炉冷	4.58	0.487	0.488	1.978	1
④金箔で封入し焼成後急冷	4.31	0.481	0.489	1.897	1

a) Cuを1とした

図3-10 $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CuO}_z$ の粉末X線回折パターン、 $z = 4.99$ (a)、 $z = 4.31$ (b)

$\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CuO}_z$ における酸素量、 z と格子定数の関係を図3-11に示した。 a の変化はごくわずかである。 $z = 4.31$ では斜方晶のため a と b に分裂するが、図中の白丸は $z = 4.31$ における a と b の平均である。 c は、酸素量の減少に伴い、 $z \geq 4.8$ で増加、 $z \leq 4.8$ で減少と特徴的な変化を示した。 $z = 4.99$ および $z = 4.31$ の電子回折パターンを、それぞれ図3-12、13に示した。正方晶の $z = 4.99$ では、基本の反射によるスポットのみが観察されたが、斜方晶の $z = 4.31$ では、 $\text{TlSr}_2\text{CuO}_z$ と同様の2倍周期のスポットが b^* 方向現れた。酸素の大量欠損と、この2倍周期性から考えると、 $z = 4.31$ の結晶構造は酸素欠損のある $\text{TlSr}_2\text{CuO}_z$ と同様に、図3-8に示したモデルの様な構造であると思われる。電子回折における b^* 方向の周期性は、 $z = 4.69$ の正方晶の試料でも観察され、厳密には正方晶ではなくなることがわかった。図3-14に $z = 4.69$ の試料の電子回折パターンを示した。

酸素量変化に伴う $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CuO}_z$ の特徴的な構造変化は、酸素の欠損するサイトが2つあることに由来すると思われる。 $z \geq 4.8$ で c が増加するのは、主に $(\text{Tl,Pb})\text{O}$ 層に酸素欠損が生じてSrイオン同士の反発が強まるため、と考えれば説明できる。また、 $z \leq 4.8$ では、斜方晶の $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CuO}_z$ が図3-8の様な構造であると推測されることから、 CuO_2 面にかかなりの酸素欠損が生じると考えられる。この酸素欠損の発生に伴い、Cuの配位状態は変化して c 軸を含む CuO_4 平面が出現する。 CuO_4 平面では c 軸方向のCu-O距離が、 CuO_6 八面体と比べてかなり短いために、 $z \leq 4.8$ では c が減少すると考えられる。前述したが、実際、一見正方晶の試料でも電子回折で超格子反射が現れたり、粉末X線回折で $h00$ のピークがブロードになるなど、酸素欠損により斜方晶性が現れる様子が観察された。

3-3-3 電気伝導性の変化

$\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CuO}_z$ においてTlとPbをそれぞれ3価、4価と仮定したときのCu価数を表3-5に示した。一般的に銅酸化物高温超伝導体は、 CuO_2 面内のCu価数が2.2価付近のとき、最も良い超伝導特性を示す。このことから、表3-5に挙げた $z = 4.84$ の試料は超伝導を示すことが期待される。

図3-15に表3-5の各試料の電気抵抗率の温度変化を示した。 $z = 4.99$ では金属的な電気伝導性を示すが、超伝導にはならなかった。この試料はCu価数がかなり高く、オーバードーピングであるために超伝導を示さないものと考えられる。また、伝導性はやや半導体的に変化することから、酸素量の減少によりオーバードーピングは解消されると思われる。しかしながら、 $z = 4.84$ の試料も含めていずれの試料も超伝導を示さなかった。

$\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CuO}_z$ が超伝導になりにくいのは、 $\text{TlSr}_2\text{CuO}_z$ と同様、 CuO_2 面が酸素欠損で損なわれているためであると考えられる。一般に、 CuO_6 八面体一層の化合物では、 CuO_2 面に酸素欠損を生じやすい。図3-15に示した試料は、主に $(\text{Tl,Pb})\text{O}$ 層から酸素が欠損する領域にあるが、粉末X線回折では $h00$ ピークがややブロードであり、 CuO_2 面からも酸素が欠損していると考えられる。

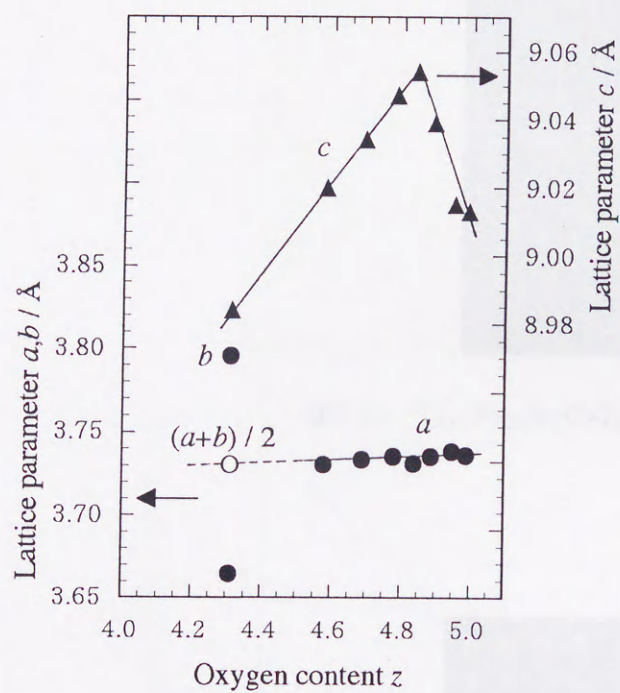


図3-11 $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CuO}_z$ の
酸素量、 z と格子定数の関係

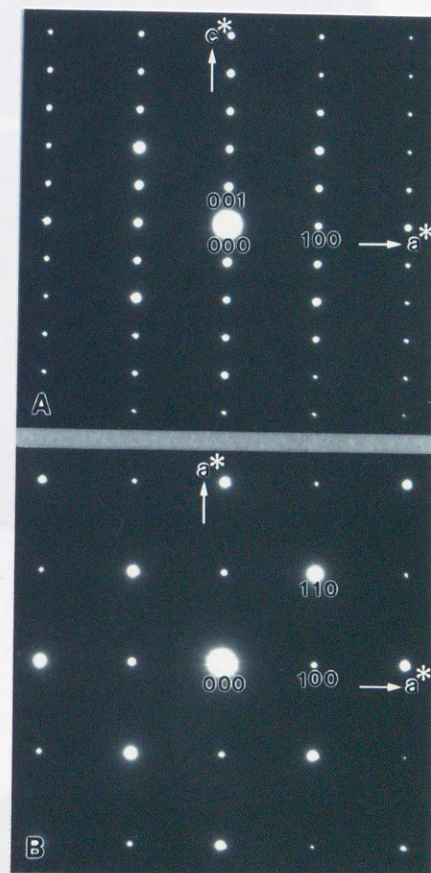


図3-12 $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CuO}_z$ の
電子回折パターン ($z = 4.99$)

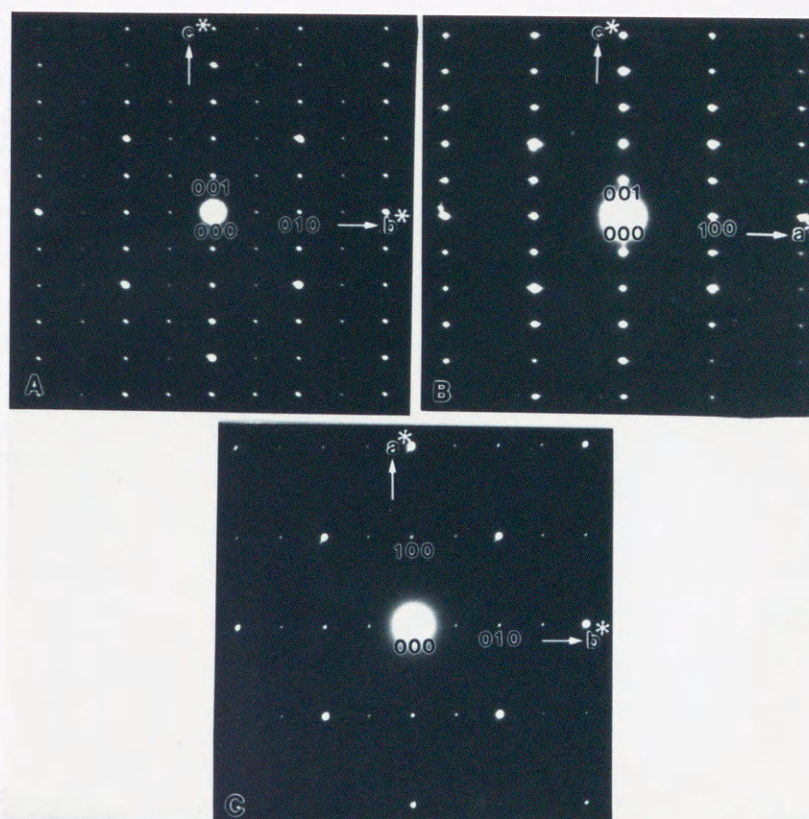


図3-13 $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CuO}_z$ の電子回折パターン ($z = 4.31$)

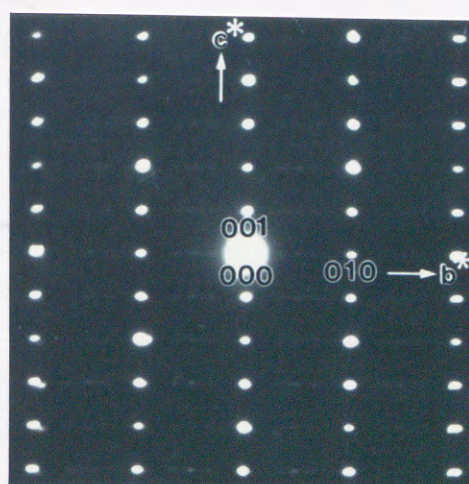


図3-14 $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CuO}_z$ の電子回折パターン ($z = 4.69$)

表3-5

$\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CuO}_z$ の酸素量、 z とCu価数

(TlおよびPbをそれぞれ3価、4価とした)

酸素量、 z	Cu価数
4.99	2.48
4.89	2.28
4.84	2.18
4.78	2.06

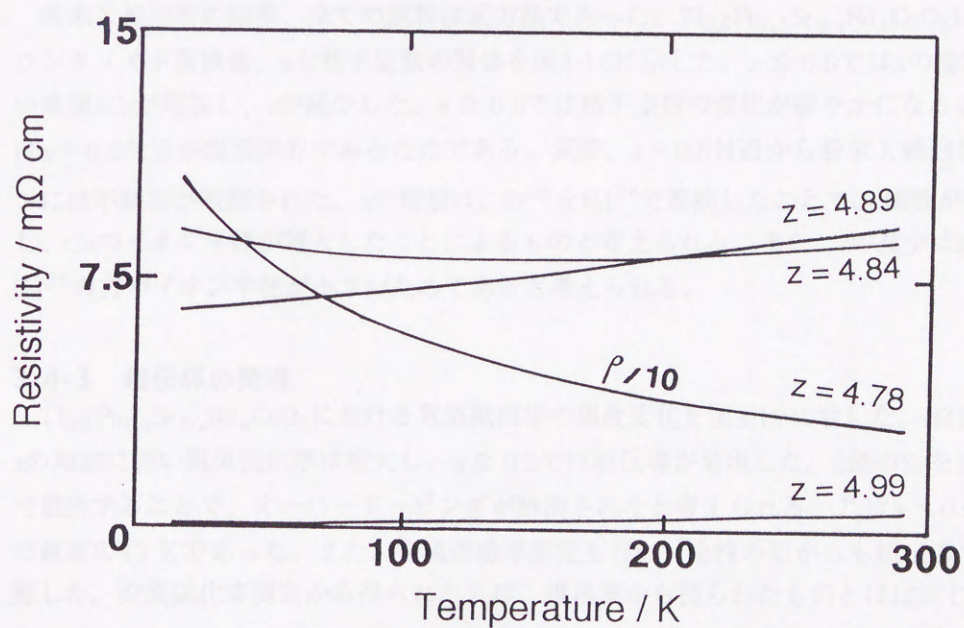


図3-15 $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CuO}_z$ の電気抵抗率の温度変化

3-4 $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CuO}_2$ のSrサイトのNd置換

3-4-1 合成および組成

合成は Tl_2O_3 、 PbO 、 Sr_2CuO_3 、 Nd_2O_3 、 CuO を原料に用い、通常の固相反応法により行った。原料を混合後ペレットに成型し、金箔で包んで900℃で1時間焼成して炉冷した。焼成によってTlが不足するのを防ぐために Tl_2O_3 は過剰量用い、その他の原料は $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$ の組成通りに混合した。

粉末X線回折により、 $x \leq 0.5$ ではほぼ単相であるが、Nd置換量、 x が多い試料には、不純物相として $\text{Sr}_5\text{Pb}_3\text{CuO}_{12}$ [14,15] が含まれることがわかった。 $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$ の、ICP発光分析法による金属組成分析の結果を表3-6に示した。 x の増加に伴ってTlが増加傾向にあるが、その他の元素は仕込み組成通りである。Tlが多くなるのは合成時に Tl_2O_3 を過剰に用いているためであり、増加したTlの分だけPbが余り、 $\text{Sr}_5\text{Pb}_3\text{CuO}_{12}$ が析出するものと考えられる。Pb⁴⁺に対するTl³⁺の増加は、Sr²⁺をNd³⁺で置換することによるCu価数の低下を減少させる方向に働く。ヨウ素滴定法による酸素量分析の結果、酸素量は全組成に対してほぼ5.0で、酸素欠損はなかった。

3-4-2 結晶構造の変化

粉末X線回折の結果、全ての試料は正方晶であった。 $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_5$ におけるランタノイド置換量、 x と格子定数の関係を図3-16に示した。 $x \leq 0.5$ では x の増加に伴い単調に a が増加し、 c が減少した。 $x \geq 0.5$ では格子定数の変化が緩やかになるが、これは $x = 0.5$ 付近が固溶限界であるためである。実際、 $x = 0.5$ 付近から粉末X線回折パターンには不純物が観察された。 a の増加は、Sr²⁺をNd³⁺で置換したことでCu価数が低下し、Cuのイオン半径が増大したことによるものと考えられる。また、 c の減少はSr²⁺よりNd³⁺の方がイオン半径が小さいためであると考えられる。

3-4-3 超伝導の発現

$\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_5$ における電気抵抗率の温度変化を図3-17に示した。Nd置換量、 x の増加に伴い電気抵抗率は増大し、 $x \geq 0.3$ では超伝導が発現した。2価のSrを3価のNdで置換することで、オーバードーピングが解消されたと考えられる。 T_c は $x = 0.5$ の試料で最高の43 Kであった。また、交流帯磁率測定も行い、磁性の面からも超伝導発現を確認した。交流磁化率測定から得られた T_c は、抵抗率から得られたものとはほぼ同じであった。

3-4-4 SrサイトNd置換試料の超伝導特性の酸素量依存性

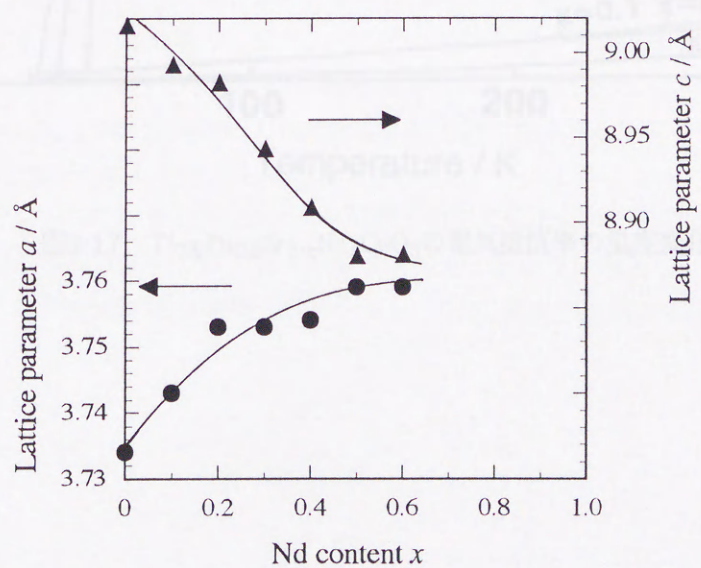
$\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_5$ において $x = 0.3$ と $x = 0.5$ の試料について、酸素量を減少させたときの超伝導特性の変化を調べた。各試料を窒素気流中で一定温度で保持し、その

表3-6

Tl_{0.5}Pb_{0.5}Sr_{2-x}Nd_xCuO₅の金属元素の組成比

Nd置換量、 x	Tl	Pb	Sr	Nd	Cu ^{a)}
0	0.503	0.487	2.015	---	1
0.5	0.615	0.489	1.505	0.499	1
0.7	0.686	0.483	1.267	0.680	1

a) Cuを1とした

図3-16 Tl_{0.5}Pb_{0.5}Sr_{2-x}Nd_xCuO₅のNd置換量、 x と格子定数の関係

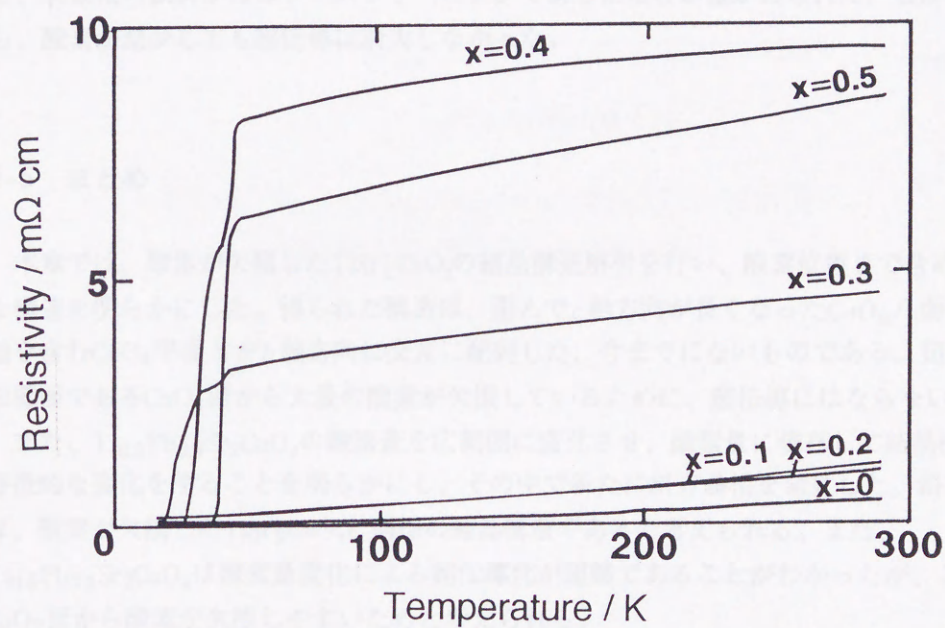


図3-17 $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_5$ の電気抵抗率の温度変化

後、液体窒素中に急冷して酸素量を減少させた。熱重量分析により、保持温度が上昇すると酸素量がより多く減少することがわかっている。保持温度が600℃までは粉末X線回折パターンに大きな変化はなかったが、700℃以上では不純物が観察された。

$\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{1.7}\text{Nd}_{0.3}\text{CuO}_5$ から酸素を減少させたときの電気抵抗率の温度変化を図3-18に、保持温度と T_c の関係を図3-19に示した。保持温度の上昇に伴い T_c が上昇し、焼成後の試料はオーバードーピングであったことがわかった。同様にオーバードーピングの $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CuO}_5$ で酸素量を減少させたとき、超伝導が発現しなかったのとは、対照的な結果である。このことから、Srサイトが3価のNdで部分置換されている場合は、酸素が CuO_2 面からは欠損しにくくなり、 $(\text{Tl,Pb})\text{O}$ 層からのみ欠損すると考えられる。 T_c が最も高かった $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CuO}_5$ から酸素を減少させたときの電気抵抗率の温度変化を図3-20に、保持温度と T_c の関係を図3-21に示した。保持温度の上昇に伴い T_c は低下し、焼成後の試料がほぼジャストドーピングであったことが確かめられた。しかしながら、酸素が減少しても超伝導は消失しなかった。

3-5 まとめ

本章では、酸素が欠損した $\text{TlSr}_2\text{CuO}_z$ の結晶構造解析を行い、酸素位置まで含めた詳細な構造を明らかにした。得られた構造は、歪んで c 軸方向が長くなった CuO_6 八面体と、 c 軸を含む CuO_4 平面とが b 軸方向に交互に配列した、今までにないものである。超伝導の伝導面である CuO_2 面から大量の酸素が欠損しているために、超伝導にはならない。

また、 $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CuO}_z$ の酸素量を広範囲に変化させ、酸素量に依存して結晶構造が特徴的な変化をすることを明らかにし、その中で新たに斜方晶相を発見した。斜方晶相は、酸素が欠損した $\text{TlSr}_2\text{CuO}_z$ と同様の結晶構造であると考えられる。また、 $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CuO}_z$ は酸素量変化による超伝導化が困難であることがわかったが、これは CuO_2 面から酸素が欠損しやすいためと考えられる。

$\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CuO}_z$ のSrサイトを3価のNdで部分置換したところ、超伝導が発現した。また、この部分置換した試料の酸素量を減少させても、超伝導は消失しなかった。このことから、SrサイトがNdで部分置換されていると、 CuO_2 面から酸素が欠損しにくくなると考えられる。

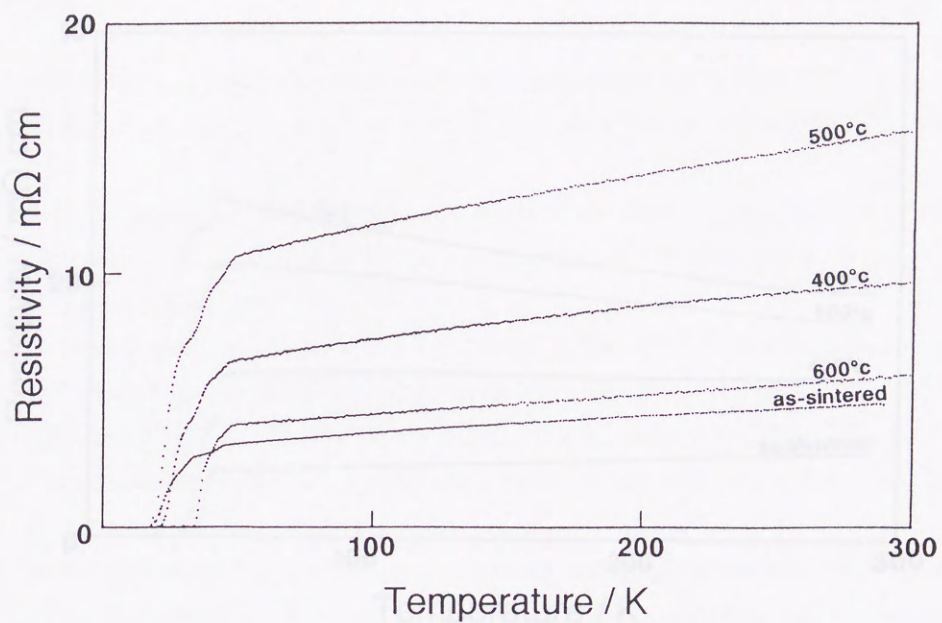


図3-18 $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{1.7}\text{Nd}_{0.3}\text{CuO}_5$ の電気抵抗率の温度変化、
図中の温度は窒素気流中の保持温度

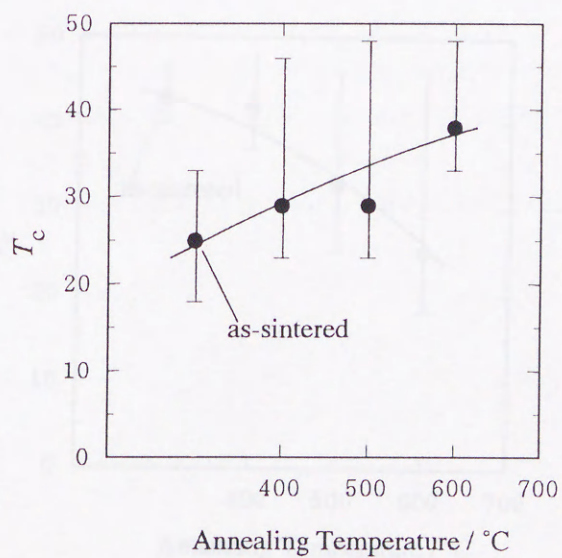


図3-19 $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{1.7}\text{Nd}_{0.3}\text{CuO}_5$ の窒素気流中での保持温度と T_c の関係

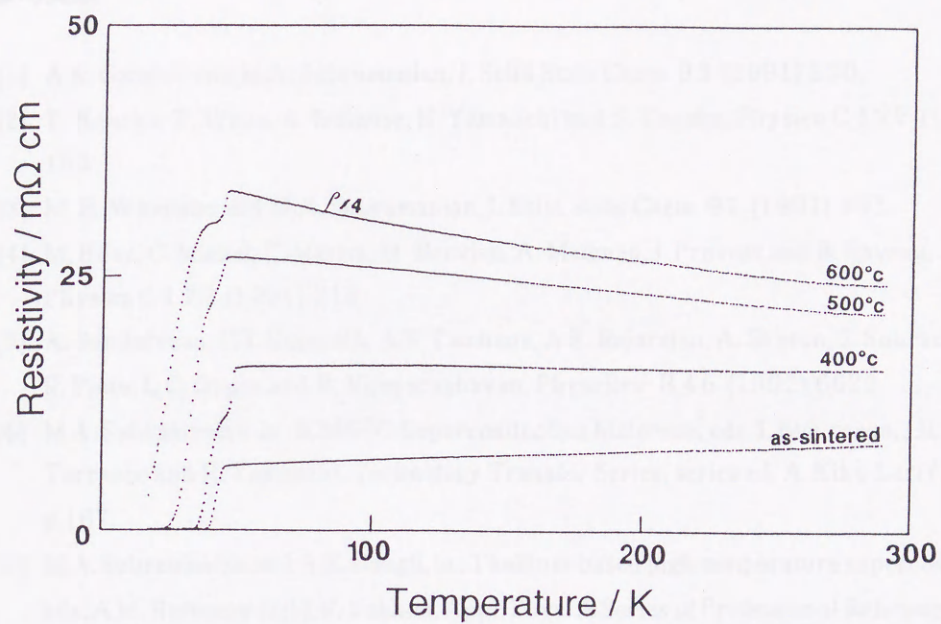


図3-20 $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CuO}_5$ の電気抵抗率の温度変化、
図中の温度は窒素気流中の保持温度

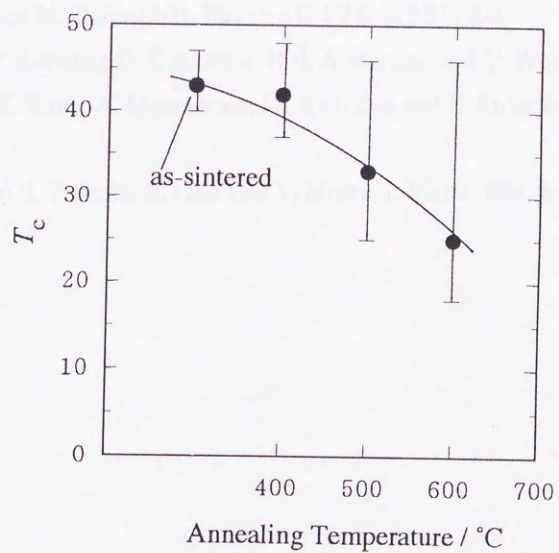


図3-21 $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CuO}_5$ の窒素気流中での保持温度と T_c の関係

参考文献

- [1] A.K. Ganguli and M.A. Subramanian, J. Solid State Chem. 93 (1991) 250.
- [2] T. Kaneko, T. Wada, A. Ichinose, H. Yamauchi and S. Tanaka, Physica C 177 (1991) 153.
- [3] M.-H. Whangbo and M.A. Subramanian, J. Solid State Chem. 91 (1991) 403.
- [4] M. Huve, C. Michel, C. Martin, M. Hervieu, A. Maignan, J. Provost and B. Raveau, Physica C 179 (1991) 214.
- [5] A. Sundaresan, C.S. Gopinath, A.S. Tamhane, A.K. Rajarajan, A. Sharon, S. Subramanian, R. Pinto, L.C. Gupta and R. Vijayaraghavan, Phys. Rev. B 46 (1992) 6622.
- [6] M.A. Subramanian, in: ICMS-93 Superconducting Materials, eds. J. Etourneau, J.B. Torrance and H. Yamauchi, Technology Transfer Series, series ed. A. Kiku-Lari (1993) p.167.
- [7] M.A. Subramanian and A.K. Gangli, in: Thallium-based high-temperature superconductors, eds. A.M. Hermann and J.V. Yakhmi, Appl. Phys. A Series of Professional Reference Books, series ed. A.M. Hermann (1994) p.347.
- [8] V. Manivannan, A.K. Ganguli, G.N. Subbanna and C.N.R. Rao, Solid State Commun. 74 (1990) 87.
- [9] G.H. Kwei, J.B. Shieh and H.C. Ku, Physica C 174 (1991) 180.
- [10] J.B. Shi, M.J. Shieh, T.Y. Lin and H.C. Ku, Physica C 162-164 (1989) 721.
- [11] D. Kovatcheva, A.W. Hewat, N. Rangavittal, V. Manivannan, T.N. Guru Row and C.N.R. Rao, Physica C 173 (1991) 444.
- [12] M.-H. Pan and M. Greenblatt, Physica C 176 (1991) 80.
- [13] T. Zeiske, R. Sonntag, D. Hohlwein, N.H. Andersen and T. Wolf, Nature 353 (1991) 542.
- [14] J.S. Kim, X.X. Tang, A. Manthiram, J.S. Swinnea and H. Steinfink, J. Solid State Chem. 85 (1990) 44.
- [15] H. Kitaguchi, J. Takada, K. Oda and Y. Miura, J. Mater. Res. 5 (1990) No. 7 1397.

第4章 $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ の結晶構造と超伝導特性の組成依存性 および $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ の合成と超伝導特性

4-1 はじめに

$\text{TlSr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ と表されるSrを含むTl系銅酸化物高温超伝導体において $n=2$ の $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ と $n=3$ の $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ は、Baを含む系との比較という点で興味深い。しかしながら、報告は少なく、特に $n=3$ の $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ の報告は最近の一例のみである[1]。 $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ はオーバードーピング状態で合成され、酸素量の減少、あるいはCaまたはSrのランタノイド置換により、超伝導化する[2-5]。また、TlをPbで半分置換した $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ も合成されており、超伝導を示す[6,7]。

$\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ においてホールの自己ドーピングについて検討することは、本研究の目的の一つである。本章では、まず $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ において酸素量を変化させたときと、CaサイトをYで部分置換したときの結晶構造および超伝導特性の変化について述べる。次に、高圧を用いた $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ の合成と、その超伝導特性について述べる。また、ホールの自己ドーピングについては、第5章で詳しく議論する。

4-2 $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ の結晶構造および超伝導特性の酸素量依存性

4-2-1 合成および組成

合成は Tl_2O_3 、 Sr_2CuO_3 、CaO、CuOを原料に用い、通常の固相反応法により行った。原料を混合後ペレットに成型し、金箔を溶接した袋に封入して910℃で12時間焼成して炉冷した。焼成によってTlが不足するのを防ぐために Tl_2O_3 は過剰量用い、その他の原料は $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ の組成通りに混合した。焼成後の試料には、Ar気流中で一定温度で保持後急冷するArアニールか、Zr箔と共に石英管中に真空封入して加熱するZrゲッター処理を行い酸素量を減少させた。Ar気流中では高温にし過ぎるとTlが欠損するため、酸素の減少量に限りがある。本研究では、Zrゲッター処理によってより多量の酸素を減少させた。

図4-1に $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ の粉末X線回折パターンを示す。粉末X線回折から、試料はほぼ単相であったが、少量の $\text{TlSr}_2\text{CuO}_z$ が不純物として含まれることがわかった。また、ヨウ素滴定法による酸素量分析の結果、焼成後の試料では酸素が約0.2欠損した $z=6.78$ であった。

4-2-2 結晶構造の変化

$\text{YSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ におけるY置換量、およびX線回折パターンから求めた格子定数の関係を図4-2に示した。置換量の減少に伴い、 a と b の距離と格子定数 a と b は異質に増加した。 a と b の距離は、 a と b の距離が一定の値を示した。これは、 a と b の距離は、 a と b の距離の格子と対応していると思われる。格子定数の増加傾向は、 a と b の距離でも同様である。

4-2-3 結晶構造の変化

$\text{YSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ の結晶構造や組成変化を図4-3に示した。結晶構造の a と b の距離は、 a と b の距離の格子と対応していると思われる。格子定数の増加傾向は、 a と b の距離でも同様である。

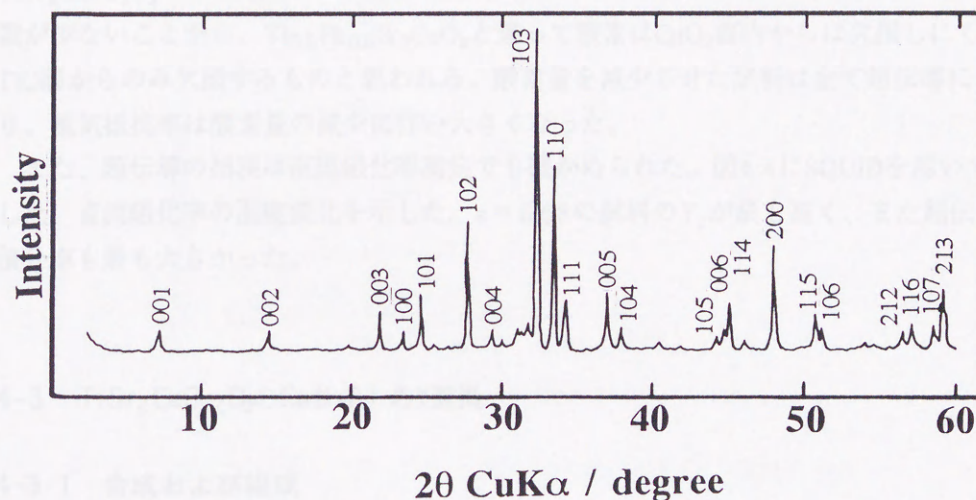


図4-1 $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ の粉末X線回折パターン

4-2-2 結晶構造の変化

$\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ における酸素量、 z と粉末X線回折パターンから求めた格子定数の関係を図4-2に示した。酸素量の減少に伴い、 $z = 6.7$ 付近まで格子定数 a と c は共に単調に増加した。 $z \leq 6.7$ では、 a はほぼ一定の値をとったが、 c は減少傾向にあった。 a の増加はCu価数の低下と対応していると思われる。格子定数 a の酸素量依存性は、 $\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ でも同様の傾向である [8]。

4-2-3 超伝導特性の変化

$\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ の電気抵抗率の温度変化を図4-3に示した。焼成後の $z = 6.78$ の試料は、金属的な電気伝導性を示し超伝導にはならなかった。つまりオーバードーピングであるが、酸素量の減少によりオーバードーピングは解消して超伝導が発現した。 $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ ではCuまわりの酸素の配位がピラミッド型の5配位であり、もともと配位数が少ないことから、 $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CuO}_z$ と違って酸素は CuO_2 面内からは欠損しにくく、 TlO 層からのみ欠損するものと思われる。酸素量を減少させた試料は全て超伝導になり、電気抵抗率は酸素量の減少に伴い大きくなった。

また、超伝導の出現は直流磁化率測定でも確かめられた。図4-4にSQUIDを用いて測定した、直流磁化率の温度変化を示した。 $z = 6.68$ の試料の T_c が最も高く、また超伝導体積分率も最も大きかった。

4-3 $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ のCaサイトのY置換

4-3-1 合成および組成

合成は Tl_2O_3 、 Sr_2CuO_3 、 CaO 、 Y_2O_3 、 CuO を原料に用い、通常の固相反応法により行った。原料を混合後ペレットに成型し、金箔で包んで $920^\circ\text{C} \sim 930^\circ\text{C}$ で1時間焼成して炉冷した。焼成によってTlが不足するのを防ぐために Tl_2O_3 は過剰量用い、その他の原料は $\text{TlSr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_z$ の組成通りに混合した。

粉末X線回折の結果、試料は $0 \leq x \leq 1$ の全域でほぼ単相であり、YとCaは全率固溶することがわかった。図4-5にY置換量、 x とヨウ素滴定法で求めた酸素量の関係を示した。Y置換量の増加に伴い酸素量は増加し、最終的には $x \geq 0.7$ で酸素欠損のほとんどない状態になった。

4-3-2 結晶構造の変化

$\text{TlSr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_z$ におけるY置換量、 x と粉末X線回折パターンから求めた格子定数の関係を図4-6に示した。 x の増加に伴って a が増加し、 c が減少した。 a の増加は、2価のCaを3価のYで置換したことによる、Cu価数の低下と対応している。 $x = 0.6$ 付近で a の増加

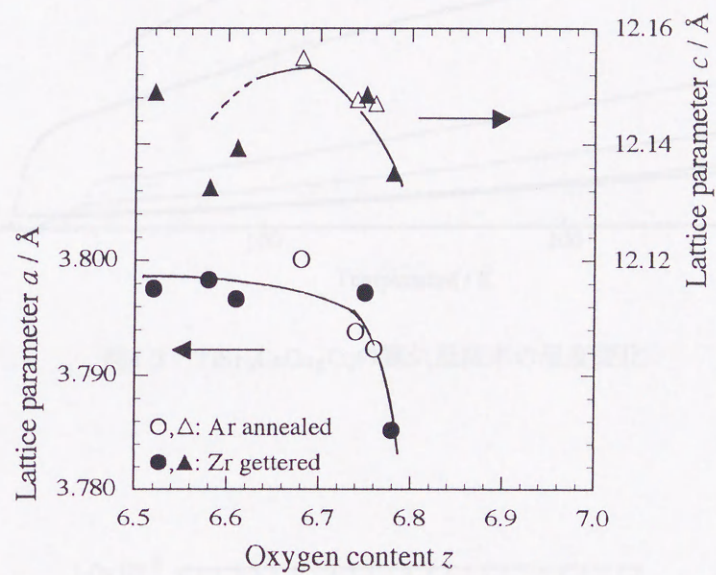


図4-2 $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ における酸素量、 z と格子定数の関係

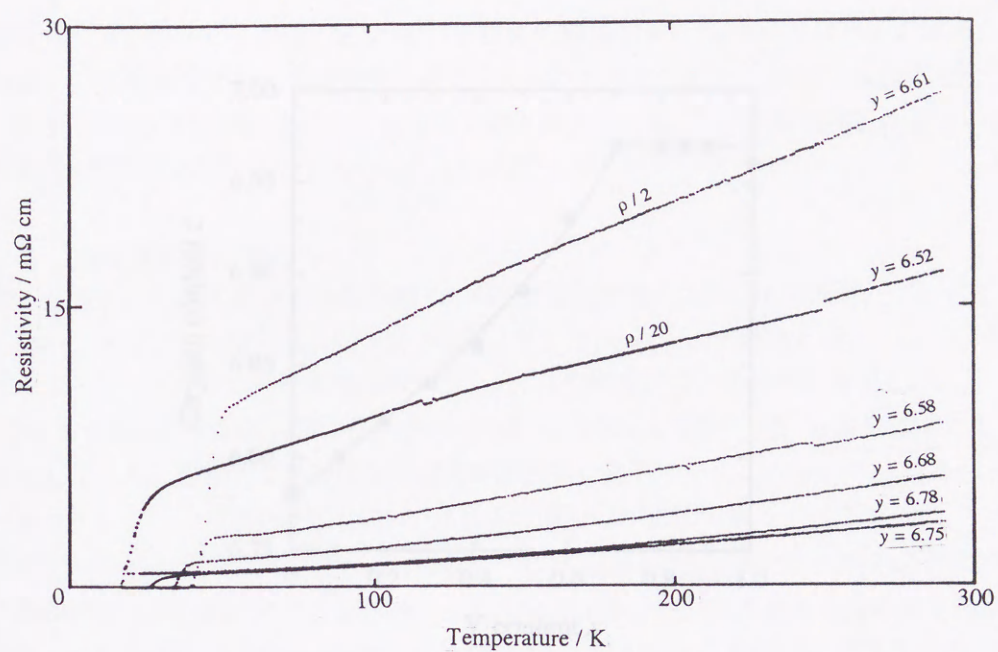


図4-3 $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ の電気抵抗率の温度変化

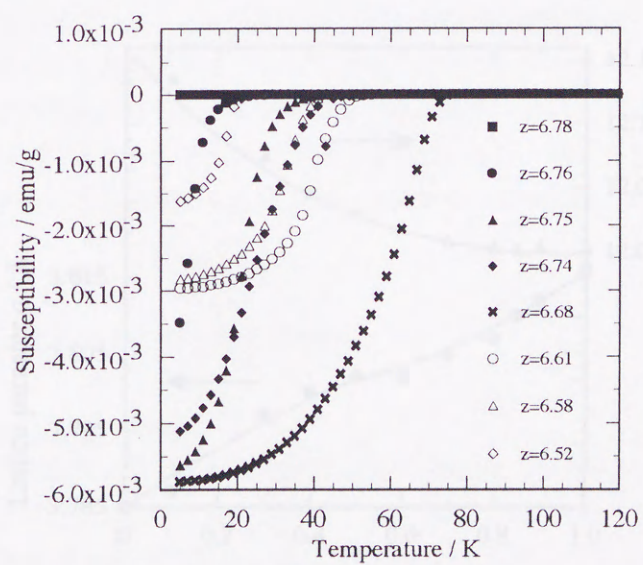


図4-4 $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ の直流磁化率の温度変化 (SQUID)

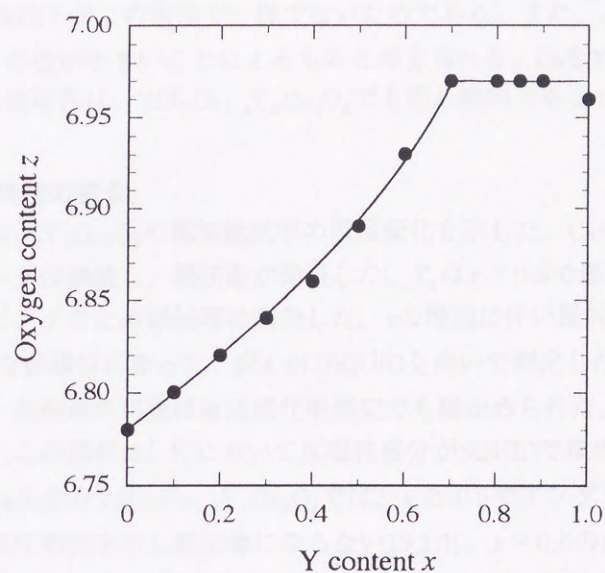


図4-5 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_z$ におけるY置換量、 x と酸素量の関係

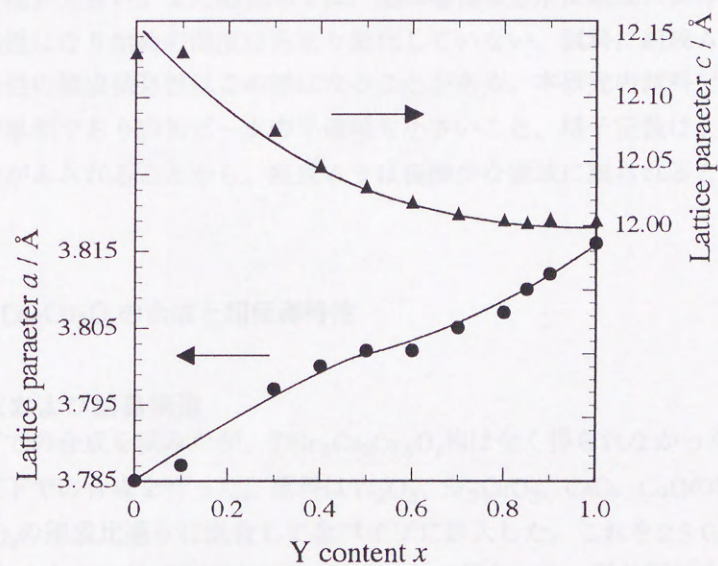


図4-6 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_z$ におけるY置換量、 x と格子定数の関係

率が変化しているが、これは $x \leq 0.7$ では酸素量が変化するが $x \geq 0.7$ では一定の値をとるため、Cuの価数低下がこの前後で一様でないためである。また、 c の減少は Ca^{2+} より Y^{3+} の方がイオン半径が小さいことによるものと考えられる。CaをYで置換したときの格子定数のY置換量依存性は、 $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_z$ でも同じ傾向である [9]。

4-3-3 超伝導特性の変化

図4-7に $\text{TlSr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_z$ の電気抵抗率の温度変化を示した。CaのY置換によってもオーバードーピングは解消し、超伝導が発現した。 T_c は $x = 0.6$ で最高となり、 $x = 1.0$ ではアンダードーピングのため超伝導は消失した。 x の増加に伴い抵抗率は増大し、 $x \geq 0.8$ では半導体的な伝導性になった。図4-8にSQUIDを用いて測定した、直流磁化率の温度変化を示した。超伝導の出現は直流磁化率測定でも確かめられた。図中に $x = 1.0$ のデータがないが、この試料は5 Kにおいて反磁性成分がSQUIDで検出されなかった。

Srの代わりにBaを含む $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_z$ では、 $x \geq 0.5$ でアンダードーピングのために半導体的な電気伝導性を示し超伝導にならない [9,10]。 $x = 0.5$ の試料の酸素量を比較すると、Baでは約6.83であるのに対し、Srでは $z = 6.89$ とBaよりも多い。酸素量が多いとより多量のホールが CuO_2 面に供給されることになるので、BaとSrでの超伝導特性の x 依存性の違いは、主に酸素量の差によるものと思われる。しかしながら、Srの場合はさらにY置換量の多い試料でも超伝導になっており、これは酸素量の差だけでは完全には説明できない。

酸素量を変化させた場合と比べて、CaをYで置換した場合は電気抵抗率における超伝導転移の温度幅が大きい。また磁化率では、超伝導体積分率は組成に依存して変化しているが、反磁性になり始めの温度はあまり変化していない。試料に組成ムラがある場合、超伝導特性の組成依存性はこの様になることがある。本研究の試料では、粉末X線回折ではほぼ単相であり回折ピークの半値幅も小さいこと、格子定数は a 、 c 共にきれいな組成依存性がみられることから、組成ムラは極微少な領域に限られると思われる。

4-4 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ の合成と超伝導特性

4-4-1 合成および結晶構造

まず常圧下での合成を試みたが、 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ 相は全く得られなかった。そこで、本研究では高圧下での合成を行った。原料は Tl_2O_3 、 Sr_2CuO_3 、 CaO 、 CuO の粉末を用い、 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ の組成比通りに混合して金パイプに封入した。これを2.5 GPa、1000 °Cで4時間焼成したところほぼ単相の $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ が得られた。同じ原料を6.0 GPa、800 °C~1000 °Cで1時間焼成したときは、 $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ と $\text{Sr}_4\text{Tl}_2\text{O}_7$ の混合相が得られ、 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ 相は全く得られなかった。

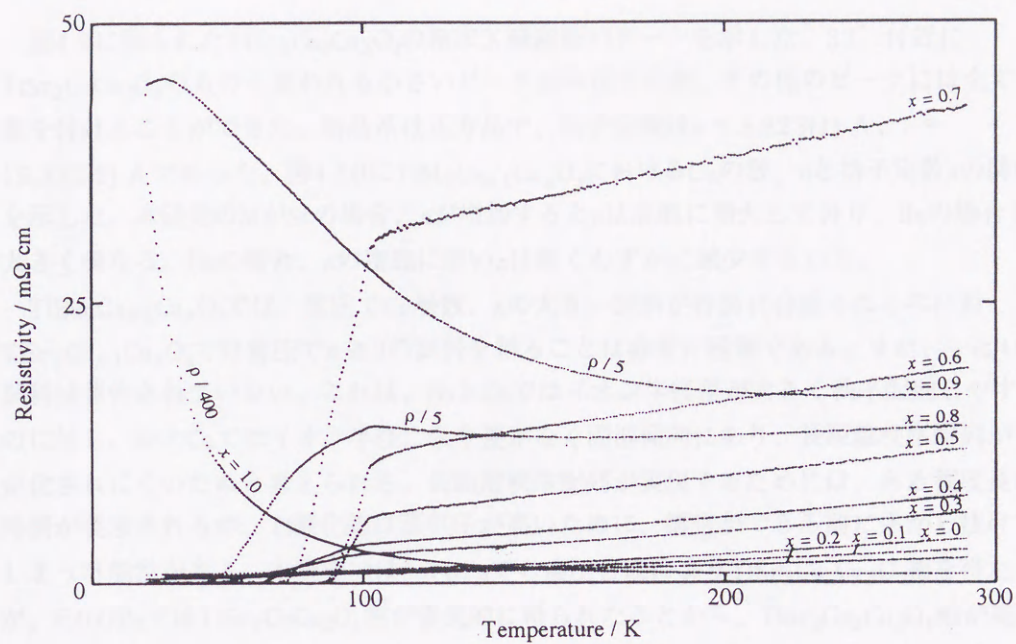


図4-7 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_z$ の電気抵抗率の温度変化

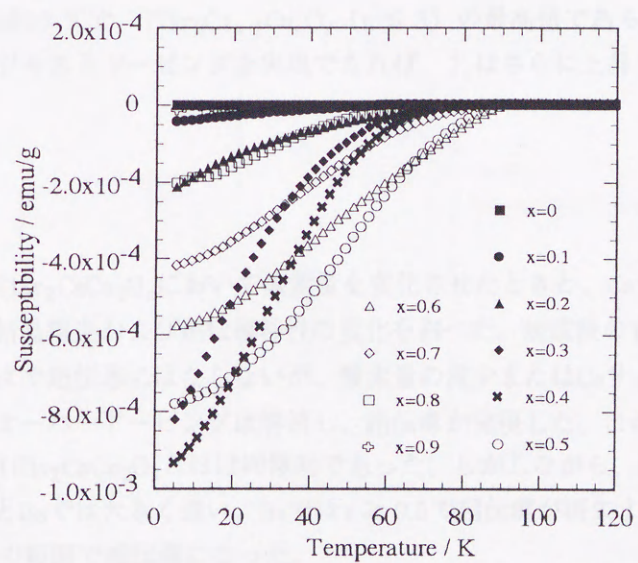


図4-8 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_z$ の直流磁化率の温度変化 (SQUID)

図4-9に得られた $\text{TiSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ の粉末X線回折パターンを示した。32° 付近に $\text{TiSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ のものと思われる小さいピークが存在するが、その他のピークには全て指数を付けることができた。結晶系は正方晶で、格子定数は $a = 3.823(1) \text{ \AA}$ 、 $c = 15.332(2) \text{ \AA}$ であった。図4-10に $\text{TiM}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_z$ におけるCuの数、 n と格子定数 a の関係を示した。本研究のMがSrの場合、 n が増加すると a は急激に増大しており、Baの場合と大きく異なる。Baの場合、 n の増加に伴い a は極くわずかに減少する [11]。

$\text{TiBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_z$ では、常圧でCu層数、 n の大きい試料が容易に合成されるのに対し、 $\text{TiSr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_z$ では常圧で $n \geq 3$ の試料を得ることは非常に困難である。また、 $n \geq 4$ の試料は報告されていない。これは、BaとCaではイオン半径差が大きく秩序配列しやすいのに対し、SrとCaではイオン半径に余り差がなく固溶傾向にあり、長距離秩序配列が安定化されにくいと考えられる。長距離秩序配列が実現するためには、ある程度長い時間が要求されるが、Ti酸化物は蒸気圧が高いために、構造ができる前に系から抜けてしまう可能性がある。本研究では2.5 GPaでの高压合成により $\text{TiSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ 相を得たが、6.0 GPaでは $\text{TiSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ 相が優先的に得られたことから、 $\text{TiSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ 相が高压安定相であるとは考えにくい。実際、格子定数 a を比較すると、 $\text{TiSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ の方が $\text{TiSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ よりもかなり大きい。高压下では反応が長時間におよんでも、蒸気圧の高いTiが系から抜けにくいために、 $\text{TiSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ 相が安定化されたものと思われる。

4-4-2 超伝導特性

図4-11に、SQUIDで測定した $\text{TiSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ の直流磁化率の温度変化を示した。磁化率から求めた T_c は97 Kで、 $\text{TiSr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_z$ ($n \leq 3$) の最高値である。この試料の酸素量を変化させてジャストドーピングを実現できれば、 T_c はさらに上昇すると思われる。

4-5 まとめ

本章では、 $\text{TiSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ において酸素量を変化させたとき、CaサイトをYで部分置換したときの結晶構造および超伝導特性の変化を調べた。焼成後の $\text{TiSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ はオーバードーピングで超伝導にはならないが、酸素量の減少またはCaサイトのY置換のいずれによってもオーバードーピングは解消し、超伝導が発現した。このときの格子定数の組成依存性は $\text{TiBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ とほぼ同傾向であった。しかしながら、超伝導特性のY置換量依存性はSrとBaでは大きく違い、Baでは $x \geq 0.5$ で超伝導が消失するのに対し、Srでは $0.1 \leq x \leq 0.8$ の範囲で超伝導になった。

また、高压合成により $\text{TiSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ の単相試料を合成し、その超伝導特性を調べた。 T_c は97 Kで、 $\text{TiSr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_z$ ($n \leq 3$) の最高値であった。格子定数 a のCu層数、 n 依存性を調べたところ、 $\text{TiBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_z$ ではほとんど変化がないのに対し、

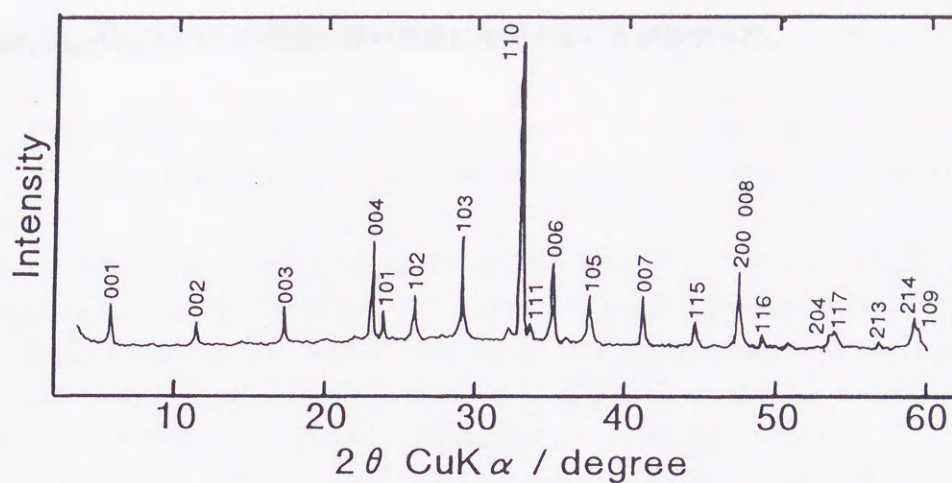


図4-9 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ の粉末X線回折パターン

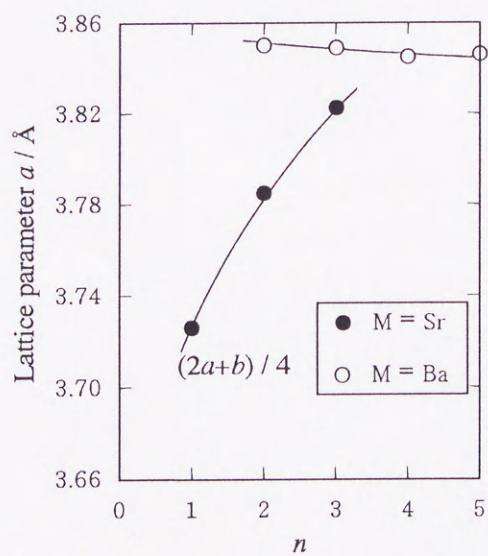


図4-10 $\text{TIM}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_z$ の
Cuの数、 n と格子定数 a の関係

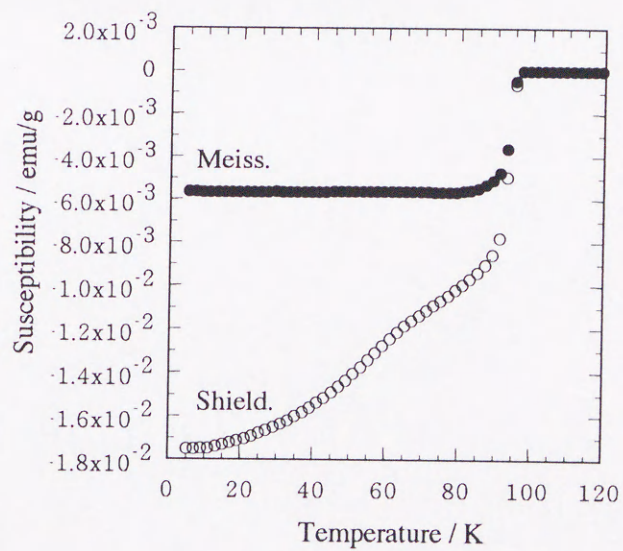


図4-11 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ の
直流磁化率の温度変化 (SQUID)

TlSr₂Ca_{n-1}Cu_nO_zでは n の増加に伴い急激に増加することがわかった。

- [1] F.E.D. Morgan, T.J. DeLauter, R.M. Hazen, *Physica C* 223 (1992) 433.
- [2] Y. Kubo, T. Kozawa, Y. Shimokawa, T. Masuko and H. Iguchi, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 5452.
- [3] C.H.R. Sze, A.E. Giblin and R. Vijayaraghavan, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 7505.
- [4] R. Vijayaraghavan, A.E. Giblin, H.Y. Vyas, B. Chatterjee, H.R. Rajasekhari, G.J. Kalchauer, G. Saker, D.L. Sarma, A.E. Giblin, R. Chatterjee and C.H.R. Sze, *Supercond. Sci. Technol.* 7 (1994) 125.
- [5] M.A. Salazar, P.L. Del, M.H. Wadsworth, *Mag. Res. Rev.* 22 (1994) 329.
- [6] M.A. Salazar, G. Teyssie, J. Chaudhury, P.L. Del, G.J. Kalchauer, T.R. Adve, A.D. Fiegler and A.W. Sleight, *Science* 267 (1994) 219.
- [7] R.S. Liu, P.P. Shrivastava, Y.T. Huang, S.P. Wang and P.J. Wu, *J. Solid State Chem.* 48 (1992) 312.
- [8] S. Shimizu, M. Kikuchi, Y. Syono, K. Harada, T. Oda, K. Kishiyama, D. Shindo and K. Hiraga, *Physica C* 70 (1989) 143.
- [9] S. Shimizu, M. Kikuchi, Y. Syono, H. Kishiyama and T. Oda, *Physica C* 68 (1989) 27.
- [10] S. Shimizu, M. Kikuchi, Y. Syono, T. Oda, K. Harada, H. Kishiyama, D. Shindo and K. Hiraga, *Physica C* 142 (1991) 33.
- [11] Y. Syono, H. Kishiyama, S. Shimizu and A. Tawara, *Physica C* 150 (1991) 9.

参考文献

- [1] P.E.D. Morgan, T.J. Doi and R.M. Housley, *Physica C* 213 (1993) 438.
- [2] Y. Kubo, T. Kondo, Y. Shimakawa, T. Manako and H. Igarashi, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 5553.
- [3] C.N.R. Rao, A.K. Ganguli and R. Vijayaraghavan, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 2565.
- [4] R. Vijayaraghavan, A.K. Ganguli, N.Y. Vasanthacharya, M.K. Rajumon, G.U. Kulkarni, G. Snkar, D.D. Sarma, A.K. Sood, N. Chandrabhas and C.N.R. Rao, *Supercond. Sci. Technol.* 2 (1989) 195.
- [5] M.A. Subramanian, P.L. Gai, M.-H. Wangbo, *Mat. Res. Bull.* 25 (1990) 899.
- [6] M.A. Subramanian, C.C.Torardi, J. Gopalakrishnan, P.L. Gai, J.C. Calabrese, T.R. Askew, R.B. Filippen and A.W. Sleight, *Science* 242 (1988) 249.
- [7] R.S. Liu, P.P. Edwards, Y.T. Huang, S.F. Wu and P.T. Wu, *J. Solid State Chem.* 86 (1990) 334.
- [8] S. Nakajima, M. Kikuchi, Y. Syono, K. Nagase, T. Oku, N. Kobayashi, D. Shindo and K. Hiraga, *Physica C* 170 (1990) 443.
- [9] S. Nakajima, M. Kikuchi, Y. Syono, N. Kobayashi and Y. Muto, *Physica C* 168 (1990) 57.
- [10] S. Nakajima, M. Kikuchi, Y. Syono, T. Oku, K. Nagase, N. Kobayashi, D. Shindo and K. Hiraga, *Physica C* 182 (1991) 89.
- [11] Y. Syono, M. Kikuchi, S. Nakajima and A. Tokiwa, *Physica C* 190 (1991) 9.

第5章

TlO層からCuO₂面への ホール自己ドーピングと超伝導

本章の内容の一部は

E. Ohshima, M. Kikuchi, M. Nagoshi, Y. Fukuda and Y. Syono, Physica C 250 (1995) 320-

324

E. Ohshima, M. Kikuchi, M. Nagoshi and Y. Syono, Physica C 263 (1996)

189-192

E. Ohshima, M. Kikuchi and Y. Syono, Physica C 269 (1996) 225-230

にすでに発表した。

第5章 TlO層からCuO₂面へのホール自己ドーピングと超伝導

5-1 はじめに

序論で述べたように、Tl₂O₂二重層を持つTl系銅酸化物超伝導体の主なホール供給源は、Tl³⁺δ-Cu²⁺δのような電荷移動による自己ドーピングである[1-10]。この自己ドーピングは、Tl6sバンドがCu3d_{x²-y²}バンドとフェルミレベルのところで重なっているために起きる。アルカリ土類金属がBaの場合、TlO層が一層では自己ドーピングは起こらない[10]。第3章で触れたが、Srの場合はTlO層が一層であるにも関わらず、*n* = 1の試料で自己ドーピングが報告されている[11-15]。例えば、第3章で挙げたTlSrLaCuO₅は、自己ドーピングを考えなければその超伝導特性を説明できない。

図5-1にTl₂Ba₂CuO₆、TlBa₂CaCu₂O₇、TlSrLaCuO₅のTl6sバンドとCu3d_{x²-y²}バンドのエネルギー準位の関係を模式的に示す。これは、TlO層とCuO₂面の構造とから、バンド計算により得られたものである[14,15]。Tl₂O₂二重層を持つTl₂Ba₂CuO₆では、Tl6sバンドがCu3d_{x²-y²}バンドとフェルミレベルのところで重なっており、Tlがホールの供給源となることができる。また、TlO層が一層のTlBa₂CaCu₂O₇ではバンドが重なっておらず、ホールの自己ドーピングは起こらない。これは、構造の違いによりTl₂O₂二重層ではTlO層よりもTl6sバンドのエネルギーが低いことに起因する。一方、TlSrLaCuO₅では、CuO₂面内のCu-O距離が短いために、Cu3d_{x²-y²}バンドのエネルギーが上がってTlバンドとフェルミレベルで重なり、自己ドーピングが可能になっている。実際に、XPS測定ではTlSrLaCuO₅でもTlの価数が3価から低下しているのが観察されている[12]。

本章では、まずTlSr₂CuO_zのTlサイトをPbで半分置換したTl_{0.5}Pb_{0.5}Sr₂CuO_zで、ホールの自己ドーピングについて議論する。Tl系銅酸化物では、格子定数*a*はCuO₂面内のCuと酸素の距離の約2倍である。Tl_{0.5}Pb_{0.5}Sr₂CuO_zおよびSrサイトをNdで部分置換したTl_{0.5}Pb_{0.5}Sr_{2-x}Nd_xCuO₅は、格子定数*a*の値からCuO₂面内のCuと酸素の距離がTlSrLaCuO₅と同程度であると考えられる。次に、*n* = 2のTlSr₂CaCu₂O_zにおいても自己ドーピングについて議論する。*n* = 2の試料は、*n* = 1よりも格子定数*a*が少し大きく、CuO₂面内のCuと酸素の距離も長いと思われる。

5-2 Tl_{0.5}Pb_{0.5}Sr_{2-x}Nd_xCuO_zのホール自己ドーピング

5-2-1 Cuの形式価数と超伝導特性の関係

Tl_{0.5}Pb_{0.5}Sr_{2-x}Nd_xCuO₅におけるSrのNd置換量、*x*と、電気抵抗率変化から決定した超伝導臨界温度、*T_c*との関係を図5-2に示した。図の横軸の上には、TlとPbをそれぞれ3価、4価と仮定したときの組成から計算されるCuの形式価数を示した。図中の黒丸は、

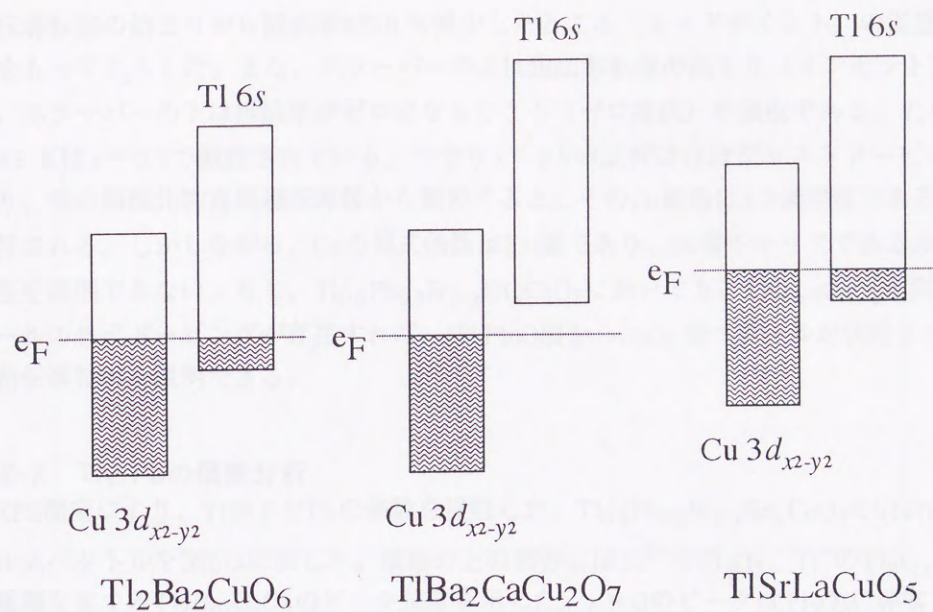


図5-1 Tl₂Ba₂CuO₆、TlBa₂CaCu₂O₇、TlSrLaCuO₅の
Tl6sバンドとCu3d_{x²-y²}バンドのエネルギー準位の関係

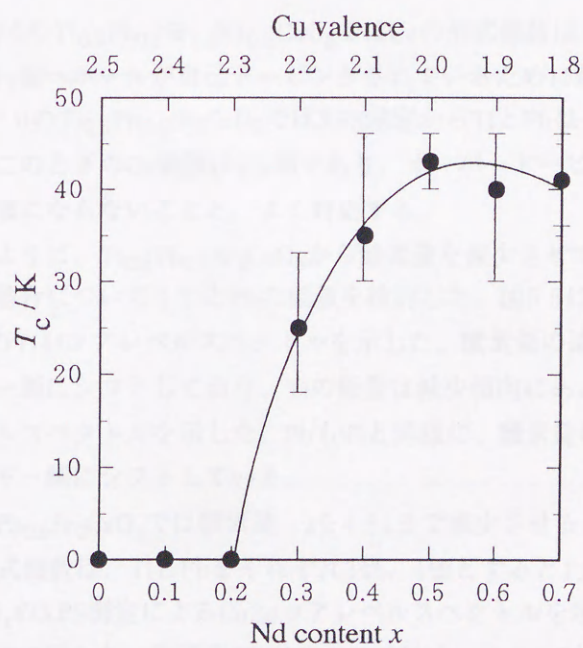


図5-2 Tl_{0.5}Pb_{0.5}Sr_{2-x}Nd_xCuO₅のNd置換量、 x と T_c の関係

超伝導転移の始まりから抵抗率が50 %減少したところ（ミッドポイント）の温度で、これをもって T_c とした。また、エラーバーの上は超伝導転移の始まり（オンセット）の温度、エラーバーの下は抵抗率がゼロになるところ（ゼロ抵抗）の温度である。 T_c の最高値43 Kは $x = 0.5$ で観察されている。つまり $x = 0.5$ の試料はほぼジャストドーピングであり、他の銅酸化物高温超伝導体から類推すると、そのCu価数は2.2価程度であることが期待される。しかしながら、Cuの形式価数は2.0価であり、伝導キャリアであるホールの存在を説明できない。もし、 $Tl_{0.5}Pb_{0.5}Sr_{2-x}Nd_xCuO_5$ においても、 $TlSrLaCuO_z$ と同様のホールの自己ドーピングが存在すれば、 $(Tl,Pb)O$ 層から CuO_2 面へホールが供給されるので超伝導特性を説明できる。

5-2-2 TlとPbの価数分析

XPS測定により、TlおよびPbの価数を検討した。 $Tl_{0.5}Pb_{0.5}Sr_{2-x}Nd_xCuO_5$ のTl4fコアレベルスペクトルを図5-3に示した。横軸の上の部分には Tl^{3+} の Tl_2O_3 、 Tl^{4+} の Tl_2O 、 Tl_2O_2 二重層を有する $Tl_2Ba_2CuO_6$ のピーク位置を示した。 $x = 0$ のピークは Tl_2O_3 に非常に近く、Tlはほぼ3価と考えられる。しかし、 $x = 0.5$ のピークは高エネルギー側にシフトして、 $Tl_2Ba_2CuO_6$ とほぼ同じあたりに位置しており、Tl価数は3価から低下しているものと思われる。図5-4にPb4fコアレベルスペクトルを示した。横軸の上には Pb^{4+} の PbO_2 と Pb^{2+} の PbO それぞれのピーク位置を示した。Pbも $x = 0$ では PbO_2 に近くほぼ4価と考えられるが、 $x = 0.5$ では高エネルギー側にシフトしており4価からの価数低下がうかがわれる。

以上から、 $x = 0.5$ の $Tl_{0.5}Pb_{0.5}Sr_{1.5}Nd_{0.5}CuO_5$ ではCuの形式価数は2.0価であるが、 $(Tl,Pb)O$ 層から CuO_2 面へホールが自己ドーピングされているために超伝導になると考えられる。また、 $x = 0$ の $Tl_{0.5}Pb_{0.5}Sr_2CuO_5$ ではXPS測定からTlとPbはそれぞれほぼ3価、4価と考えられる。このときのCu価数は2.5価であり、オーバードーピングで金属的な電気伝導性を示し超伝導にならないことと、よく対応する。

第3章で述べたように、 $Tl_{0.5}Pb_{0.5}Sr_2CuO_z$ から酸素量を減少させても超伝導にはならなかったが、この場合についてもTlとPbの価数を検討した。図5-5にXPS測定による $Tl_{0.5}Pb_{0.5}Sr_2CuO_z$ のTl4fコアレベルスペクトルを示した。酸素量の減少に伴い、ピークはやや高エネルギー側にシフトしており、Tlの価数は減少傾向にあると思われる。図5-6にはPb4fコアレベルスペクトルを示した。PbもTlと同様に、酸素量の減少に伴い、ピークはやや高エネルギー側にシフトしている。

ところで、 $Tl_{0.5}Pb_{0.5}Sr_2CuO_z$ では酸素量、 z を4.31まで減少させることが可能である。このときのCuの形式価数は、TlとPbをそれぞれ3価、4価とすると1.31価になる。図5-7に $Tl_{0.5}Pb_{0.5}Sr_2CuO_z$ のXPS測定によるCu2pコアレベルスペクトルを示した。図中にはCuOのスペクトルも同時に示した。酸素量がほぼ5.0の試料は、メインピークの形がCuOに近く、サテライトピークがはっきりと観察されることから、Cu価数は明らかに2.0以上であ

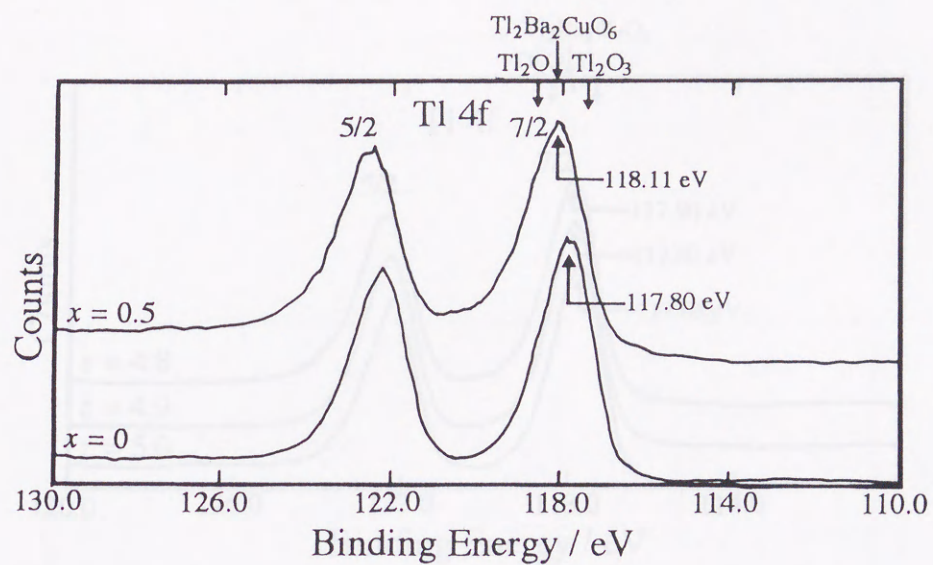


図5-3 $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_5$ のTl4fコアレベルスペクトル (XPS)

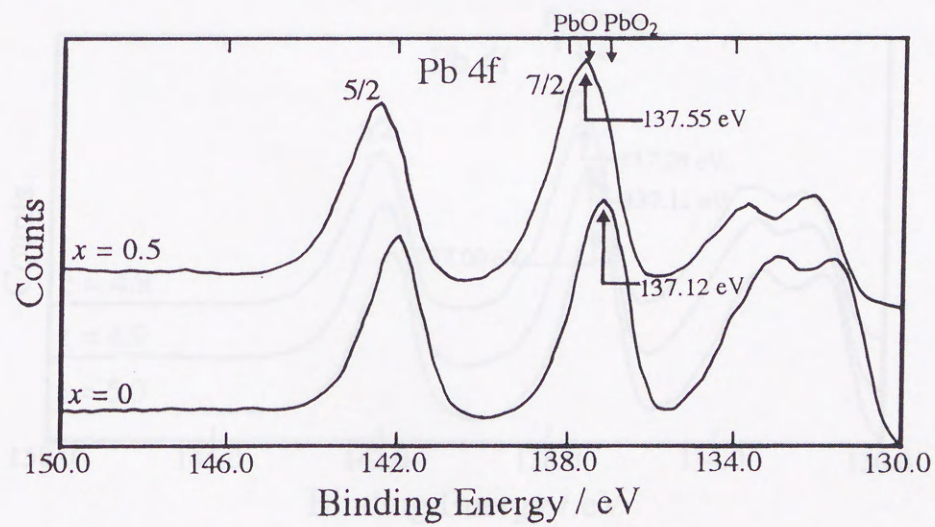


図5-4 $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_5$ のPb4fコアレベルスペクトル (XPS)

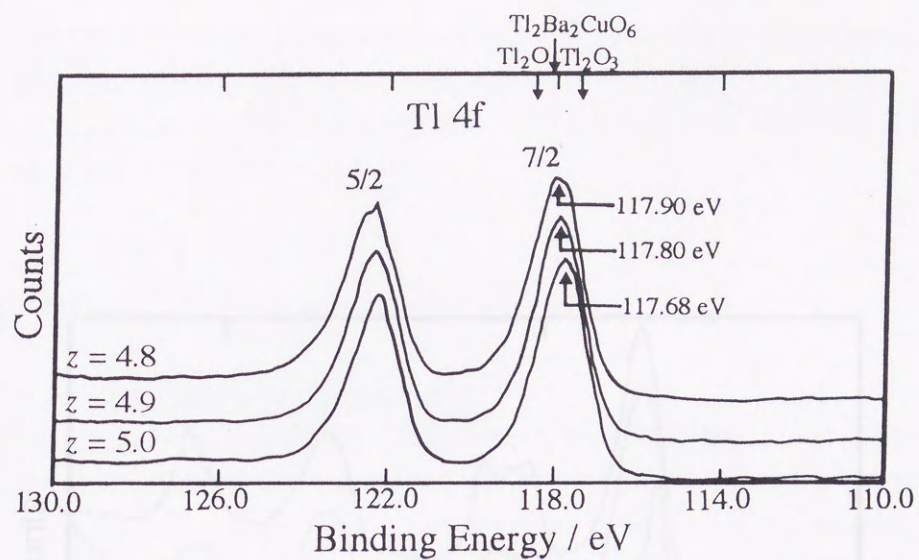


図5-5 $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CuO}_z$ のTl4fコアレベルスペクトル (XPS)

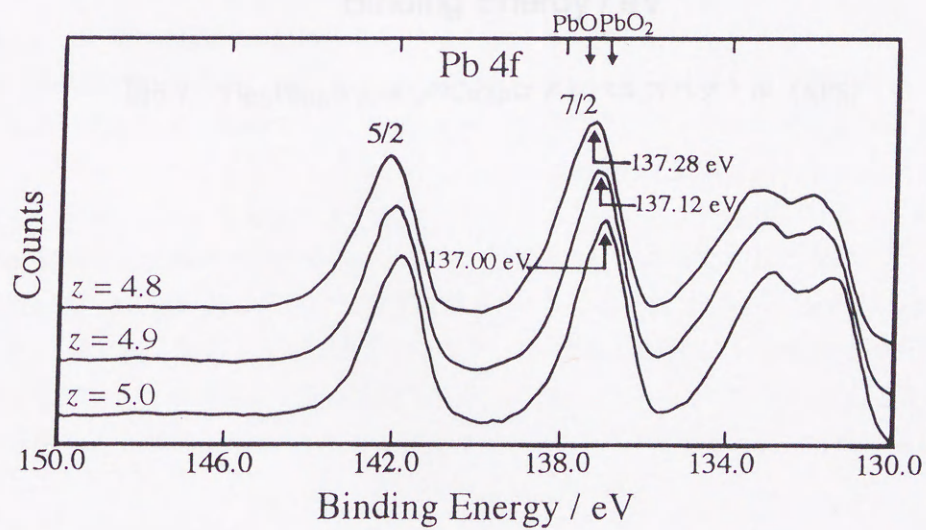


図5-6 $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CuO}_z$ のPb4fコアレベルスペクトル (XPS)

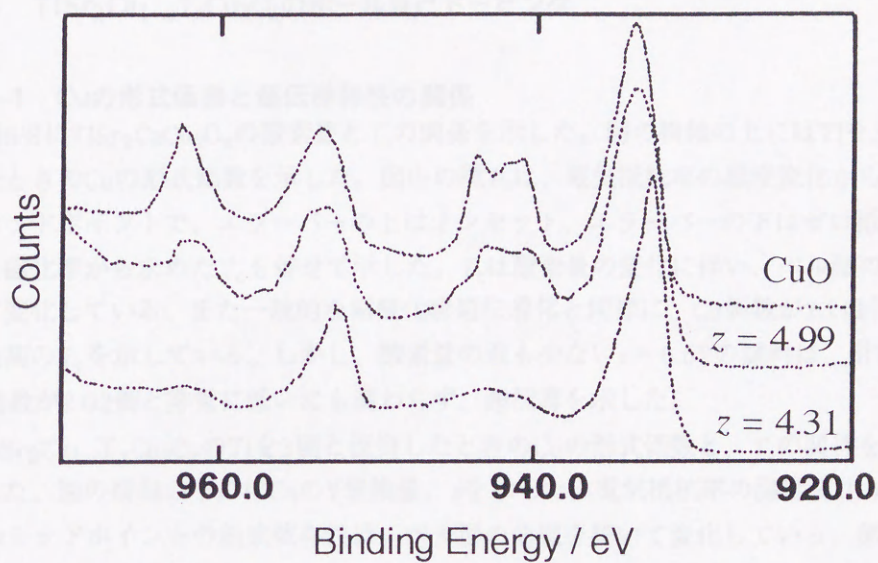


図5-7 $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CuO}_z$ のCu2pコアレベルスペクトル (XPS)

る。一方、酸素量が約4.3の試料ではメインピークが細くなり、サテライトピークが非常に小さくなっていることからCu価数が2からかなり減少していることを示している。試料とCuOのサテライトピークの面積比から計算すると、約4.3の試料ではCu価数は約1.6価と推定され、組成から計算されるCuの形式価数よりは少し高めである。このことから $\text{Ti}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CuO}_z$ におけるTiとPbの価数は、酸素量を減少させた場合でも、それぞれ3価、4価から低下すると考えられる。

5-3 $\text{TiSr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_z$ のホール自己ドーピング

5-3-1 Cuの形式価数と超伝導特性の関係

図5-8に $\text{TiSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ の酸素量と T_c の関係を示した。図の横軸の上にはTiを3価と仮定したときのCuの形式価数 n を示した。図中の黒丸は、電気抵抗率の温度変化から求めた T_c のミッドポイントで、エラーバーの上はオンセット、エラーバーの下はゼロ抵抗である。磁化率から求めた T_c も併せて示した。 T_c は酸素量の変化に伴い、ベル型の曲線を描いて変化している。また一般的な銅酸化物超伝導体と同様に、Cu価数が2.2価付近の試料が最高の T_c を示している。しかし、酸素量の最も少ない $z = 6.52$ の試料は、計算されるCu価数が2.02価と非常に低いにも関わらず、超伝導を示した。

$\text{TiSr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_z$ のTiを3価と仮定したときのCuの形式価数と、 T_c の関係を図5-9に示した。図の横軸の下にはCaのY置換量、 x を示した。電気抵抗率の温度変化から求めた T_c のミッドポイントの組成依存性は、ベル型の曲線を描いて変化している。第4章でも触れたが、電気抵抗率の温度変化における超伝導転移の温度幅が大きいこと、直流磁化率の温度変化から求められた T_c があまり変化しないことは、微少な領域の組成ムラによるものと思われる。本研究では、試料全体としては充分均一であると考え、電気抵抗率のミッドポイントを T_c として採用した。Cuの形式価数が2.13価付近の試料が最高の T_c

(ミッドポイント)を示し、その前後で T_c は低下している。2.13はジャストドーピングのCu価数としてはやや低めである。また、酸素量を変化させたときと同様に、Cuの形式価数が2.0価に近い試料でも超伝導が観察された。 $n = 2$ の試料も、Cuの形式価数がかなり2.0価に近い試料でも超伝導になるなど、Cuの形式価数は、一般的な銅酸化物超伝導体から期待される値よりも低い傾向にある。しかし $n = 1$ と違ってCuの形式価数が2.0価で最高の T_c を示すことはなく、ホール自己ドーピングの程度は小さいと思われる。

5-3-2 Tiの価数分析

自己ドーピングの存在を調べるため、 $n = 2$ においてもXPS測定を行い、Tiの価数を検討した。図5-10に $\text{TiSr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_z$ のTi4fコアレベルスペクトルを示した。図中に点線で示したスペクトルは $\text{Ti}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CuO}_5$ のTi4fコアレベルである。

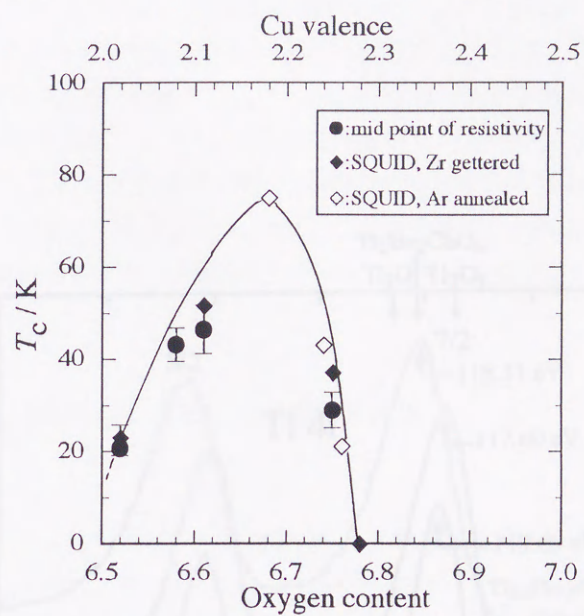


図5-8 $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ の酸素量と T_c の関係

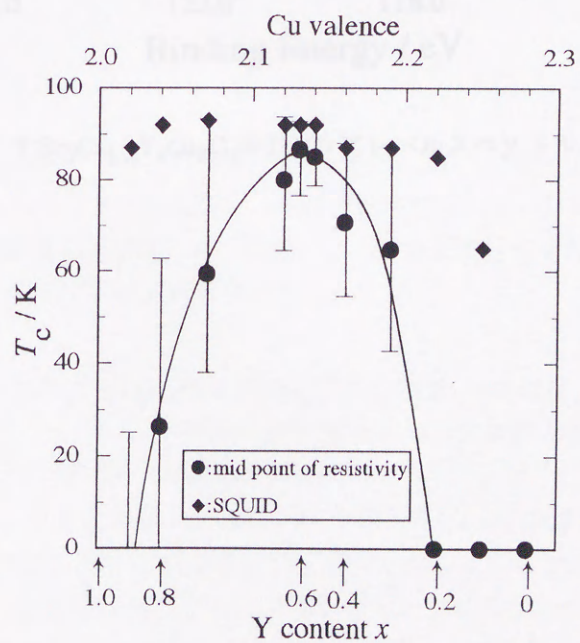


図5-9 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_z$ のCuの形式価数と T_c の関係Tlは3価と仮定

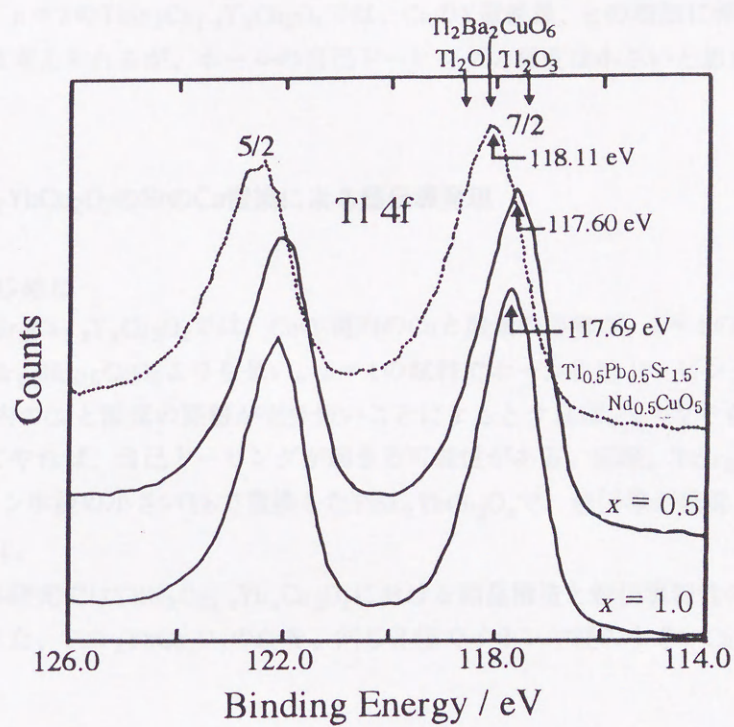


図5-10 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_z$ のTl4fコアレベルスペクトル (XPS)

TlSr₂Ca_{1-x}Y_xCu₂O_zのピークは、 T_c が最高に近い $x = 0.5$ 、およびCuの形式価数が2.0価である $x = 1.0$ のいずれの場合もTl₂O₃に近いところに位置しており、Tlはほぼ3価と思われる。 $n = 1$ でCuの形式価数が2.0価のTl_{0.5}Pb_{0.5}Sr_{1.5}Nd_{0.5}CuO₅とは明らかに違う。しかし $x = 0.5$ と $x = 1.0$ を比較すると、 $x = 1.0$ の方がやや高エネルギー側にシフトしており、CaのY置換量、 x の増加に伴いTlの価数は低下傾向にあると考えられる。

以上から、 $n = 2$ のTlSr₂Ca_{1-x}Y_xCu₂O_zでは、CaのY置換量、 x の増加に伴うTlのわずかな価数低下は考えられるが、ホールの自己ドーピングの程度は小さいと思われる。

5-4 TlSr₂YbCu₂O₇のSrのCa置換による超伝導発現

5-4-1 はじめに

$n = 2$ のTlSr₂Ca_{1-x}Y_xCu₂O_zでは、CuO₂面内のCuと酸素の距離が、 $n = 1$ のTlSrLaCuO_zやTl_{0.5}Pb_{0.5}Sr_{1.5}Nd_{0.5}CuO₅よりも長い。 $n = 1$ の試料でホール自己ドーピングが起きるのは、CuO₂面内のCuと酸素の距離が充分短いことによるとすれば、 $n = 2$ でも格子をさらに小さくしてやれば、自己ドーピングが起きる可能性がある。実際、TlSr₂CaCu₂O_zのCaをYよりイオン半径の小さいYbで置換したTlSr₂YbCu₂O_zで、超伝導が発現したという報告がある [16]。

そこで、本研究ではTlSr₂Ca_{1-x}Yb_xCu₂O_zにおける結晶構造と超伝導特性の組成依存性を調べた。また、TlSr₂YbCu₂O₇のSrを、同じ2価でイオン半径の小さいCaで置換することも試みた。

5-4-2 合成

合成はTl₂O₃、Sr₂CuO₃、CaO、Yb₂O₃、CuOを原料に用い、通常の固相反応法により行った。原料を混合後ペレットに成型し、金箔の袋に封入して、酸素気流中910℃～930℃で9～12時間焼成して炉冷した。焼成によってTlが不足するのを防ぐためにTl₂O₃は過剰量用い、その他の原料は組成通りに混合した。

5-4-3 TlSr₂Ca_{1-x}Yb_xCu₂O_zの超伝導特性のYb置換量、 x 依存性

粉末X線回折から、TlSr₂Ca_{1-x}Yb_xCu₂O_zは $0 \leq x \leq 1$ の全域でほぼ単相であることがわかった。図5-11にYb置換量、 x と粉末X線回折パターンから求めた格子定数の関係を示した。Yで置換したときと同様に、YbとCaは全率固溶し、 x の増加に伴って a が増加し c が減少した。 a の増加は、2価のCaを3価のYbで置換したことによる、Cu価数の低下と対応している。また、 c の減少はCa²⁺よりYb³⁺の方がイオン半径が小さいことによるものと考えられる。 $x = 1.0$ のTlSr₂CaYbCu₂O_zはヨウ素滴定から酸素量、 $z = 7.0$ で、Tlを3価と仮定したときのCuの形式価数は2.0価であった。この試料の格子定数 a は3.805(1)Å

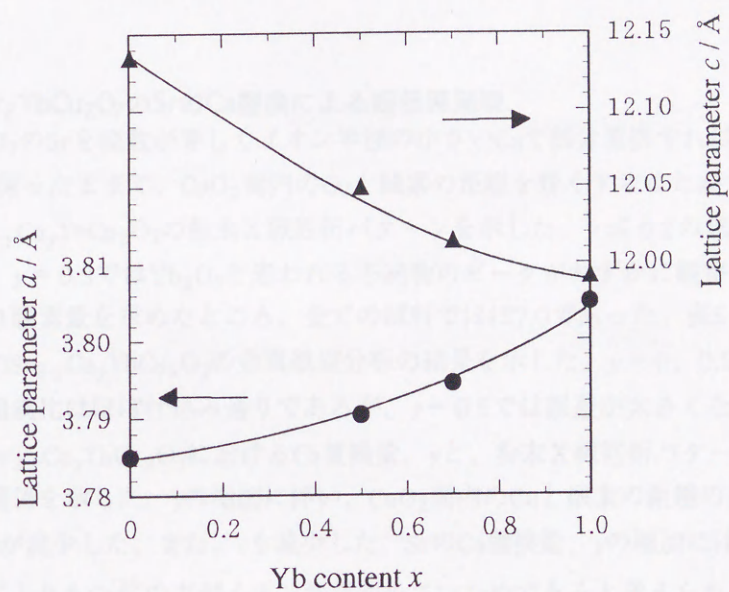


図5-11 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Cu}_2\text{O}_z$ のYb置換量、 x と格子定数の関係

で、同様にCuの形式価数が2.0価の $\text{TiSr}_2\text{CaYCu}_2\text{O}_7$ の $3.815(1)\text{\AA}$ よりも短い。

図5-12に $\text{TiSr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Cu}_2\text{O}_7$ の電気抵抗率の温度変化を示した。Yb置換量、 $x = 0.5$ と $x = 0.7$ の試料は超伝導になったが、 $x = 1.0$ はアンダードーピングで半導体的な伝導性を示し、超伝導にはならなかった。しかしながら、 $x = 0.5$ よりも $x = 0.7$ の方が超伝導特性がよく、 $\text{TiSr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_7$ よりもさらに、ジャストドーピングがCuの形式価数の低い方へずれる傾向にある。図5-13にはSQUIDを用いて測定した、直流磁化率の温度変化を示した。磁化率でも $x = 1.0$ の試料は超伝導にはならなかった。また、Yb濃度の高い試料は、低温で正の磁化が観測されているが、これはYbが磁気モーメントを持っているためである。

5-4-4 $\text{TiSr}_2\text{YbCu}_2\text{O}_7$ のSrのCa置換による超伝導発現

$\text{TiSr}_2\text{YbCu}_2\text{O}_7$ のSrを価数が等しくイオン半径の小さいCaで部分置換すれば、Cuの形式価数を2.0価に保ったままで、 CuO_2 面内のCuと酸素の距離を短くすることができる。

図5-14に $\text{TiSr}_{2-y}\text{Ca}_y\text{YbCu}_2\text{O}_7$ の粉末X線回折パターンを示した。 $y \leq 0.2$ の試料は完全に単相だったが、 $y = 0.3$ では Yb_2O_3 と思われる不純物のピークがわずかに観察された。ヨウ素滴定により酸素量を求めたところ、全ての試料でほぼ7.0であった。表5-1にEPMA分析法による $\text{TiSr}_{2-y}\text{Ca}_y\text{YbCu}_2\text{O}_7$ の金属組成分析の結果を示した。 $y = 0, 0.2, 0.5$ のいずれも、金属組成比はほぼ仕込み通りであるが、 $y = 0.5$ では誤差が大きくなっている。

図5-15に $\text{TiSr}_{2-y}\text{Ca}_y\text{YbCu}_2\text{O}_7$ におけるCa置換量、 y と、粉末X線回折パターンから求めた格子定数の関係を示した。 y の増加に伴い、 CuO_2 面内のCuと酸素の距離の約2倍にあたる格子定数 a が減少した。また、 c も減少した。SrのCa置換量、 y の増加に伴う格子定数の減少は、 Sr^{2+} よりも Ca^{2+} の方がイオン半径が小さいためであると考えられる。格子定数の変化は $y = 0.3$ 付近から緩やかになるが、 $y = 0.3$ から粉末X線回折で不純物が確認されることや、 $y = 0.5$ で金属組成比の誤差が大きくなることから、固溶限界によるものと思われる。また、格子定数の y 依存性は、図5-11の $\text{TiSr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Cu}_2\text{O}_7$ における格子定数の x 依存性とは全く傾向が異なるため、 $\text{TiSr}_{2-y}\text{Ca}_y\text{YbCu}_2\text{O}_7$ ではCaはYbではなくSrに固溶していると考えられる。

図5-16に $\text{TiSr}_{2-y}\text{Ca}_y\text{YbCu}_2\text{O}_7$ の電気抵抗率の温度変化を示した。 $y \leq 0.1$ では半導体的な電気伝導性を示し超伝導にはならなかったが、 $y \geq 0.2$ で超伝導が発現した。従って、Cuの形式価数は2.0価であるが、何らかの原因で CuO_2 面内にホールが導入されたと考えられる。図5-17にSQUIDを用いて測定した、直流磁化率の温度変化を示した。磁化率でも、 $y \geq 0.2$ の試料の超伝導が確認された。また、低温で観測された正の磁化は、Ybの磁気モーメントによるものである。 $\text{TiSr}_{2-y}\text{Ca}_y\text{YbCu}_2\text{O}_7$ におけるSrのCa置換量、 y と T_c の関係を図5-18に示した。図中の黒丸は、電気抵抗率の温度変化から求めた T_c のミッドポイントで、エラーバーの上はオンセット、エラーバーの下はゼロ抵抗である。磁化率から求めた T_c も併せて示した。 y の増加に伴い T_c は上昇したが、 $y \geq 0.3$ で飽和した。 $y \geq$

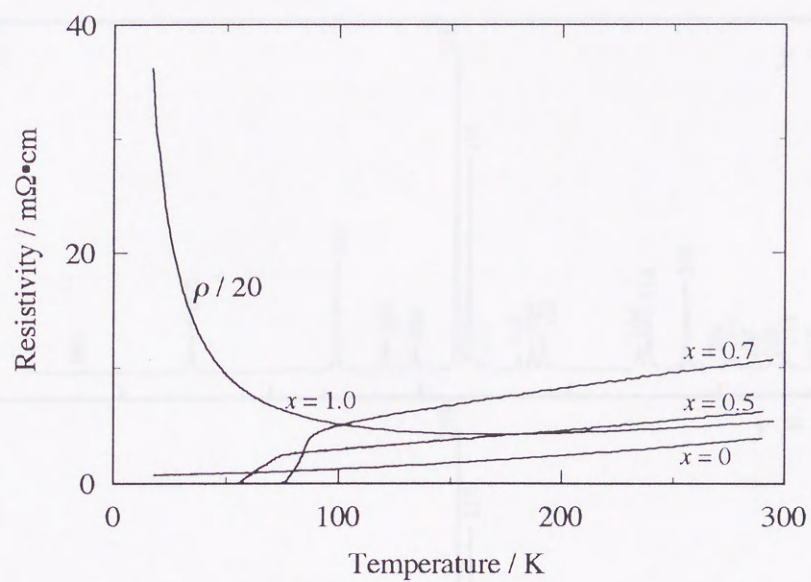


図5-12 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Cu}_2\text{O}_2$ の電気抵抗率の温度変化

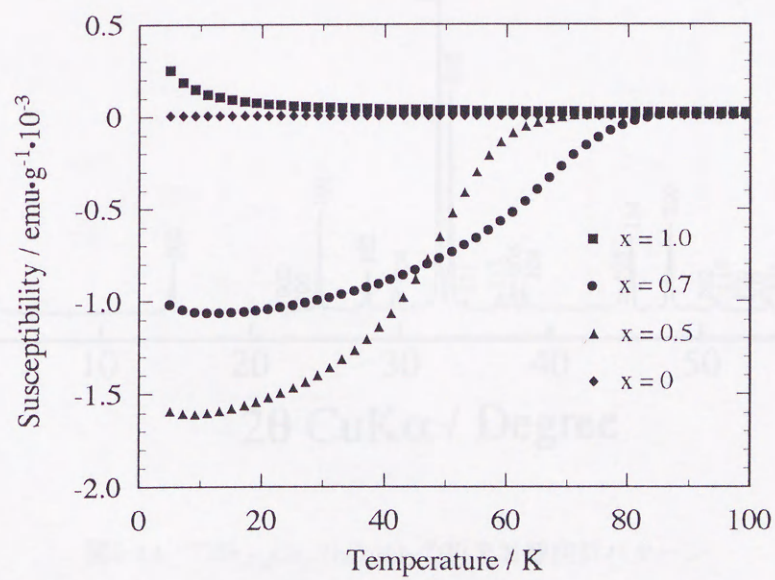


図5-13 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Cu}_2\text{O}_2$ の直流磁化率の温度変化 (SQUID)

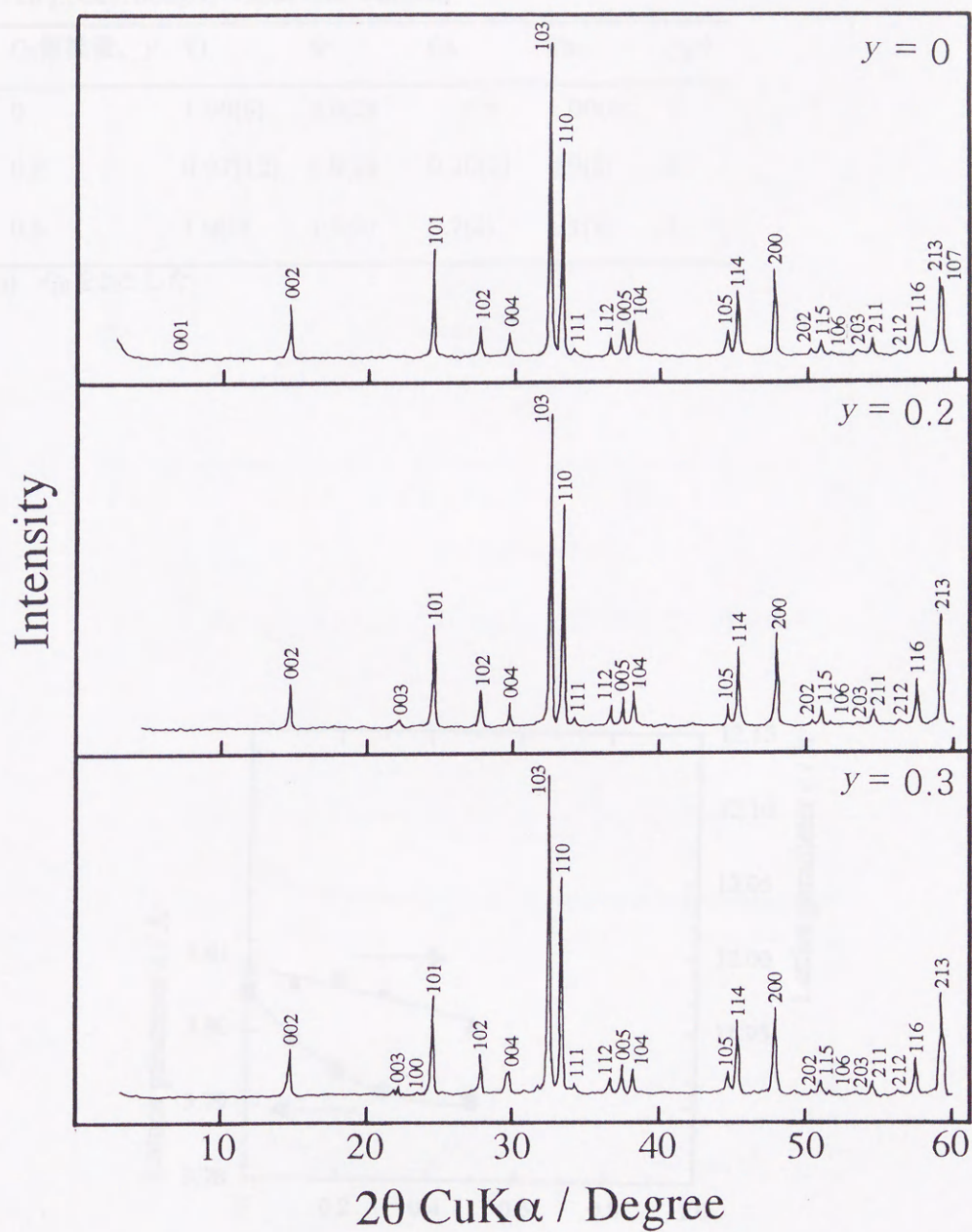


図5-14 $\text{TlSr}_{2-y}\text{Ca}_y\text{YbCu}_2\text{O}_7$ の粉末X線回折パターン

表5-1

TlSr_{2-y}Ca_yYbCu₂O₇の金属元素の組成比

Ca置換量、y	Tl	Sr	Ca	Yb	Cu ^{a)}
0	1.00(5)	2.0(2)	---	1.00(8)	2
0.2	0.97(12)	1.9(2)	0.20(2)	0.9(2)	2
0.5	1.0(2)	1.5(3)	0.7(2)	1.1(3)	2

a) Cuを2とした

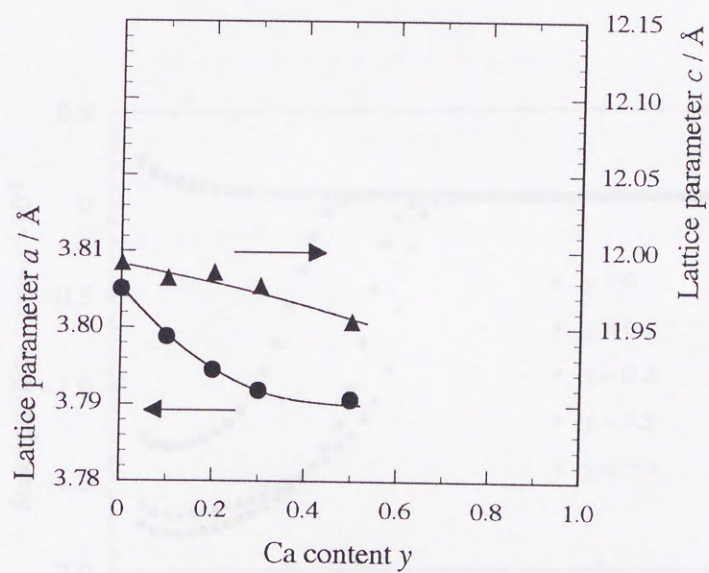


図5-15 TlSr_{2-y}Ca_yYbCu₂O₇のCa置換量、yと格子定数の関係

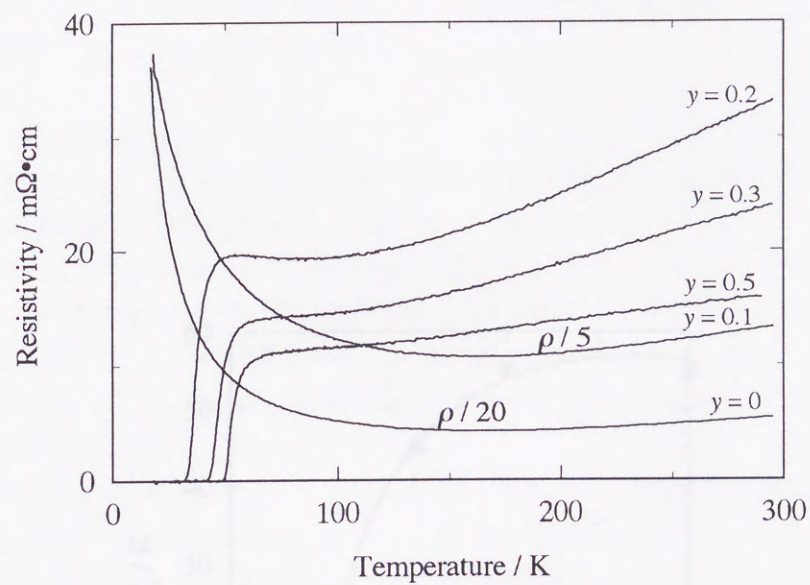


図5-16 $\text{TlSr}_{2-y}\text{Ca}_y\text{YbCu}_2\text{O}_7$ の電気抵抗率の温度変化

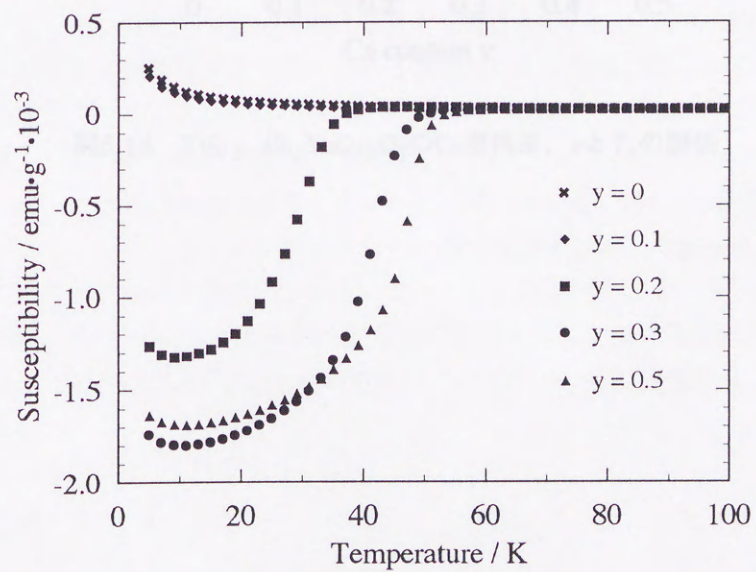


図5-17 $\text{TlSr}_{2-y}\text{Ca}_y\text{YbCu}_2\text{O}_7$ の直流磁化率の温度変化 (SQUID)

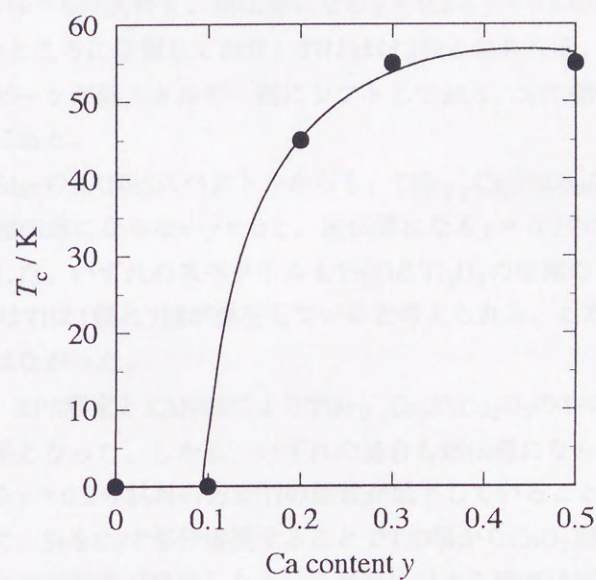


図5-18 $\text{TlSr}_{2-y}\text{Ca}_y\text{YbCu}_2\text{O}_7$ のCa置換量、 y と T_c の関係

0.3での T_c 変化の飽和は、SrサイトへのCaの固溶限界のためと思われる。

Ybの代わりにわずかにイオン半径の小さいLuを含む $\text{TlSr}_2\text{LuCu}_2\text{O}_7$ においても、SrをCaで部分置換することで、超伝導が発現した。

5-4-5 Tlの価数分析

XPS測定を行い、 $\text{TlSr}_{2-y}\text{Ca}_y\text{YbCu}_2\text{O}_7$ のTl価数を検討した。SrのCa置換量、 y の増加に伴うTlの価数低下が観察されれば、 $\text{TlSr}_{2-y}\text{Ca}_y\text{YbCu}_2\text{O}_7$ でホールの自己ドーピングが存在すると思われる。図5-19に $\text{TlSr}_{2-y}\text{Ca}_y\text{YbCu}_2\text{O}_7$ の $\text{Tl}4f$ コアレベルスペクトルを示した。超伝導にならない $y=0$ の試料も、超伝導になる $y=0.2$ と $y=0.5$ の試料のいずれのピークも Tl_2O_3 に近いところに位置しており、Tlはほぼ3価と思われる。また、 y の増加に伴いわずかながらピークが低エネルギー側にシフトしており、XPS測定からはTlの価数はむしろ増加傾向にある。

また、 $\text{Tl} L_{III}$ -EdgeのXANESスペクトルからも、 $\text{TlSr}_{2-y}\text{Ca}_y\text{YbCu}_2\text{O}_7$ のTl価数を検討した。図5-20に、超伝導にならない $y=0$ と、超伝導になる $y=0.2$ の $\text{Tl} L_{III}$ -EdgeのXANESスペクトルを示した。いずれのスペクトルも Tl_2O と Tl_2O_3 の中間のシフトを見せており、XANESからはTlは1価と3価が混在していると考えられる。ただし、 $y=0$ と $y=0.2$ での大きな違いはなかった。

以上のように、XPS測定とXANESにより $\text{TlSr}_{2-y}\text{Ca}_y\text{YbCu}_2\text{O}_7$ のTlの価数を検討したが、互いに異なる結果となった。しかし、いずれの場合も超伝導にならない $y=0$ の試料よりも、超伝導になる $y=0.2$ の試料の方がTlの価数が低下していることを示す結果は得られなかった。従って、SrをCaで部分置換することで TlO 層から CuO_2 面へのホールの自己ドーピングが起きて超伝導が発現したという推論に対する確証は得られなかった。

ホールの自己ドーピング以外に CuO_2 面内のホールの起源として考えられるのは、①過剰酸素の導入、②Ybの3価から2価への価数変化、などである。しかしながら、①は、ヨウ素滴定の結果では過剰酸素は存在しないこと、構造的には7.0以上の酸素は入るべきサイトがないこと、Srをよりイオン半径の小さいCaで置換することで酸素量が増加するとは考えにくいこと、などから否定される。また、②もYbの代わりに3価しかとり得ないLu含む、 $\text{TlSr}_{2-y}\text{Ca}_y\text{LuCu}_2\text{O}_7$ でも同様に超伝導が発現することから否定される。

$\text{TlSr}_{2-y}\text{Ca}_y\text{YbCu}_2\text{O}_7$ におけるホールの起源については、今後の課題である。

5-5 まとめ

本章では、 $n=1$ の $\text{TlSr}_2\text{CuO}_z$ のTlサイトをPbで半分置換した $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CuO}_z$ および $n=2$ の $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ においてホールの自己ドーピングについて検討した。

$\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CuO}_z$ では、SrサイトをNdで部分置換したときのCuの形式価数と T_c の関係

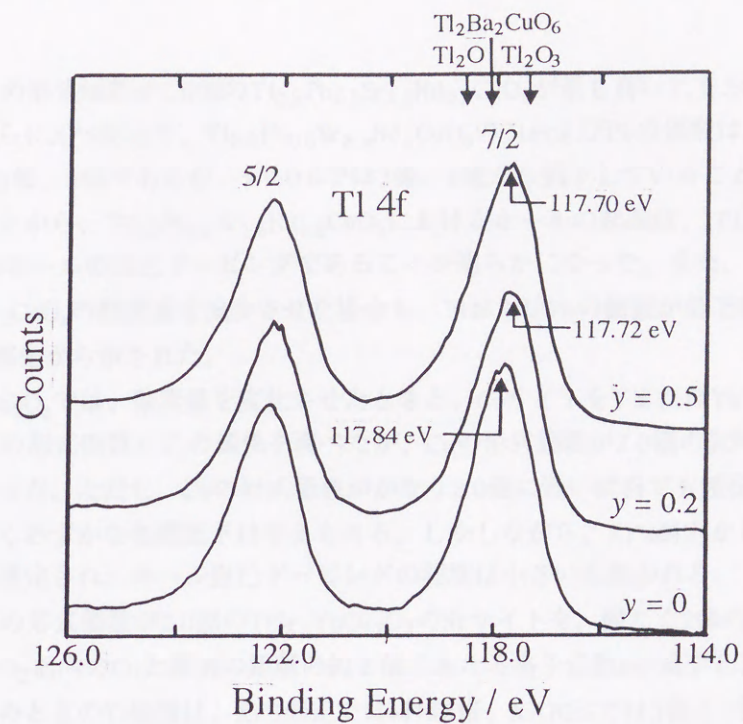


図5-19 $\text{TlSr}_{2-y}\text{Ca}_y\text{YbCu}_2\text{O}_7$ のTl4fコアレベルスペクトル (XPS)

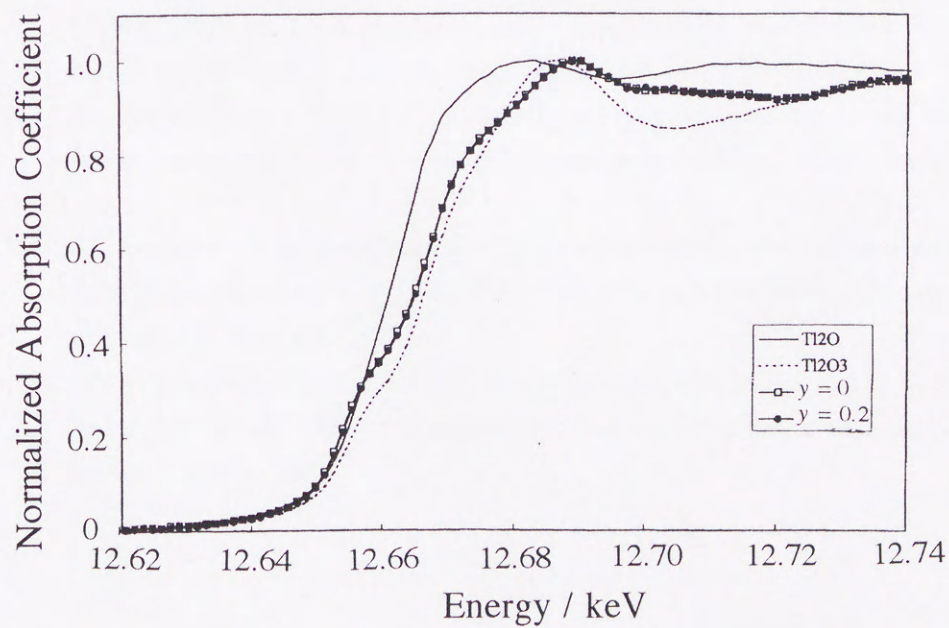


図5-20 $\text{TlSr}_{2-y}\text{Ca}_y\text{YbCu}_2\text{O}_7$ のTl L_{III} EdgeのXANESスペクトル

を調べ、Cuの形式価数が2.0価の $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CuO}_5$ が最も高い T_c を示すことがわかった。さらにXPS測定で、 $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_5$ のTlおよびPbの価数は、 $x=0$ ではそれぞれほぼ3価、4価であるが、 $x=0.5$ では3価、4価から低下していることが示された。このことから、 $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CuO}_5$ におけるホールの起源は、(Tl,Pb)O層から CuO_2 面へのホールの自己ドーピングであることが明らかになった。また、 $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CuO}_z$ の酸素量を減少させた場合も、TlおよびPbの価数が低下傾向にあることが、XPS測定から示された。

$\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ では、酸素量を変化させたとき、CaサイトをYまたはYbで部分置換したときのCuの形式価数と T_c の関係を調べたが、Cuの形式価数が2.0価の試料は超伝導にはならなかった。ただし、Cuの形式価数がかなり2.0価に近い試料でも超伝導が観察され、Tlの極くわずかな価数低下は考えられる。しかしながら、XPS測定からはTlはほぼ3価であると推定され、ホール自己ドーピングの程度は小さいと思われる。

また、Cuの形式価数が2.0価の $\text{TlSr}_2\text{YbCu}_2\text{O}_7$ のSrサイトを、同じく2価のCaで置換したところ、 CuO_2 面内のCuと酸素の距離の約2倍にあたる格子定数 a が減少し、超伝導が発現した。このときのTl価数は、XPS測定ではほぼ3価、XANESでは3価と1価の混合状態であった。しかしながら、超伝導にならない試料よりも超伝導になる試料の方がTl価数が低いという結果は得られず、ホール自己ドーピングの存在を積極的に支持する証拠は得られなかった。

参考文献

- [1] Y. Shimakawa, Y. Kubo, T. Manako and H. Igarashi, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 11400.
- [2] S. Nakajima, M. Kikuchi, T. Oku, N. Kobayashi, T. Suzuki, K. Nagase, K. Hiraga, Y. Muto and Y. Syono, *Physica C* **160** (1989) 458.
- [3] Y. Syono, M. Kikuchi, S. Nakajima, T. Suzuki, T. Oku, K. Hiraga, N. Kobayashi, H. Iwasaki and Y. Muto, *MRS Symp. Proc.* **156** (1989) 229.
- [4] M. Kikuchi, S. Nakajima, Y. Syono, K. Nagase, R. Suzuki, T. Kajitani, N. Kobayashi and Y. Muto, *Physica C* **166** (1990) 497.
- [5] T. Suzuki, M. Nagoshi, Y. Fukuda, S. Nakajima, M. Kikuchi, Y. Syono and M. Tachiki, *Physica C* **162-164** (1989) 1387.
- [6] T. Suzuki, M. Nagoshi, Y. Fukuda, Y. Syono, M. Kikuchi, N. Kobayashi and M. Tachiki, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 5184.
- [7] C.C. Torardi, D. Jung, D.B. Kang, J. Ren and M.-H. Whangbo, *MRS Symp. Proc.* **156** (1989) 295.
- [8] D. Jung, M.-H. Whangbo, N. Herron and C.C. Torardi, *Physica C* **160** (1989) 381.
- [9] J.B. Goodenough and A. Manthiran, *J. Solid State Chem.* **88** (1990) 115.
- [10] A. Manthiran, M. Paranthaman and J.B. Goodenough, *Physica C* **171** (1990) 135.
- [11] M. Huve, C. Michel, C. Martin, M. Hervieu, A. Maignan, J. Provost and B. Raveau, *Physica C* **179** (1991) 214.
- [12] A. Sundaresan, C.S. Gopinath, A.S. Tambane, A.K. Rajarajan, A. Sharon, S. Subramanian, R. Pinto, L.C. Gupta and R. Vijayaraghavan, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 6622.
- [13] M.-H. Whangbo and M.A. Subramanian, *J. Solid State Chem.* **91** (1991) 403.
- [14] M.A. Subramanian, in: *ICMS-93 Superconducting Materials*, eds. J. Etourneau, J.B. Torrance and H. Yamauchi, Technology Transfer Series, series ed. A. Kiku-Lari (1993) p.167.
- [15] M.A. Subramanian and A.K. Gangli, in: *Thallium-based high-temperature superconductors*, eds. A.M. Hermann and J.V. Yakhmi, *Appl. Phys. A Series of Professional Reference Books*, series ed. A.M. Hermann (1994) p.347.
- [16] R. Vijayaraghavan, A.K. Ganguli, N.Y. Vasanthacharya, M.K. Rajumon, G.U. Kulkarni, G. Sankar, D.D. Sarma, A.K. Sood, N. Chandrababhas and C.N.R. Rao, *Supercond. Sci. Technol.* **2** (1989) 195.

総括

第6章 総括

本研究ではTl系銅酸化物高温超伝導体、 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ を研究対象とし、 $n=1$ の $\text{TlSr}_2\text{CuO}_2$ の結晶構造解析を行い（第3章）、TlサイトをPbで半分置換した $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CuO}_2$ と $n=2$ の $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_2$ の結晶構造および超伝導特性の組成依存性を調べ（第3、4章）、 $n=3$ の $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_2$ の高圧合成を行った（第4章）。

Tl系銅酸化物に特徴的なホールの起源に、TlO層から CuO_2 面へのホール自己ドーピングがある。このホール自己ドーピングは、初め Tl_2O_2 二重層を持つ $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ で報告されたが、後にTlO層が一層の TlSrLaCuO_5 でも存在することが明らかになった。本研究では、結晶構造および超伝導特性の組成依存性から、 $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CuO}_2$ および $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_2$ においてホール自己ドーピングの存在について検討した（第5章）。また、 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ と $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ の比較も行った。

以下に主な結果をまとめた。

$\text{TlSr}_2\text{CuO}_2$ の結晶構造解析

酸素が欠損した $\text{TlSr}_2\text{CuO}_2$ の結晶構造解析を、高分解能電子顕微鏡を用いた局所構造観察と、粉末中性子回折データのリートベルト解析による平均構造解析を併用して行い、酸素位置まで含めた詳細な構造を明らかにした。得られた構造は、歪んで c 軸方向が長くなった CuO_6 八面体と、 c 軸を含む CuO_4 平面とが b 軸方向に交互に配列した、今までにない新しい構造であった。 $\text{TlSr}_2\text{CuO}_2$ は、超伝導の伝導面である CuO_2 面から大量の酸素が欠損しているために、超伝導にはならない。

$\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CuO}_2$ の結晶構造および超伝導特性の組成依存性

$\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CuO}_2$ の酸素量を広範囲に変化させ、酸素量に依存して結晶構造が特徴的な変化をすることを明らかにし、新たに斜方晶相を発見した。斜方晶相は、酸素が欠損した $\text{TlSr}_2\text{CuO}_2$ と同様の結晶構造であると考えられる。また、 $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CuO}_2$ は酸素量変化による超伝導化が困難であることがわかったが、これは CuO_2 面から酸素が欠損しやすいためと考えられる。

$\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CuO}_2$ のSrサイトを3価のNdで部分置換したところ、超伝導が発現した。また、この部分置換した試料の酸素量を減少させても超伝導は消失せず、SrサイトがNdで部分置換されていると、 CuO_2 面から酸素が欠損しにくくなると考えられる。

$\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_2$ の結晶構造および超伝導特性の組成依存性

焼成後の $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_2$ はオーバードーピングで超伝導にはならないが、酸素量の減少またはCaサイトのY置換のいずれによってもオーバードーピングは解消し、超伝導が発

現した。このときの格子定数の組成依存性は $\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ とほぼ同傾向であった。しかしながら、超伝導特性のY置換量依存性はSrとBaでは大きく違い、Baでは $x \geq 0.5$ で超伝導が消失するのに対し、Srでは $0.1 \leq x \leq 0.8$ の範囲で超伝導になった。

$\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ の高圧合成

2.5 GPa、1000 °Cで4時間焼成し、 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ の単相試料を合成した。同じ原料を6.0 GPa、800 °C~1000 °Cで1時間焼成したときは、 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ 相は全く得られなかった。 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ の T_c は97 Kで、 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_z$ ($n \leq 3$) の最高値であった。

また、格子定数 a のCu層数、 n 依存性を調べたところ、 $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_z$ ではほとんど変化がないのに対し、 $\text{TlSr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_z$ では n の増加に伴い急激に増加することがわかった。

ホール自己ドーピング

$\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CuO}_z$ では、Cuの形式価数が2.0価の $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CuO}_5$ が最も高い T_c を示すことがわかった。また、TlおよびPbの価数がそれぞれ3価、4価から低下していることがXPS測定で示され、 $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CuO}_5$ ではホールの起源は、(Tl,Pb)O層から CuO_2 面へのホールの自己ドーピングであることが明らかになった。

$\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ では、酸素量を変化させたとき、CaサイトをYまたはYbで部分置換したときのいずれの場合でも、Cuの形式価数が2.0価の試料は超伝導にはならなかった。ただし、Cuの形式価数がかなり2.0価に近い試料でも超伝導が観察され、Tlの極くわずかな価数低下は考えられる。しかしながら、XPS測定からはTlはほぼ3価であると推定され、ホール自己ドーピングの程度は小さいと思われる。

また、Cuの形式価数が2.0価の $\text{TlSr}_2\text{YbCu}_2\text{O}_7$ のSrサイトを、同じく2価のCaで置換して超伝導を発現させた。しかしながら、XPS測定およびXANESでTlの価数を調べたが、超伝導にならない試料よりも超伝導になる試料の方がTl価数が低いことを示す積極的な証拠は得られなかった。

謝 辞

本研究を行うにあたり、終始温かく御指導下さいました、東北大学金属材料研究所教授、庄野安彦先生に心から感謝致します。

また、本論文をまとめるにあたり、有益な御助言を下さいました東北大学理学部教授、長瀬賢三先生、ならびに金属材料研究所教授、福田承生先生に深く感謝致します。

本研究全般にわたり、熱心に御指導下さいました、東北大学金属材料研究所助教授、菊地昌枝先生に心から感謝致します。

本研究を行うにあたり、温かい御協力、御助言を下さいました、庄野研究室の香川昌宏さん、藤永保夫さん、草場啓治さん、阿藤敏行さん、福岡清人さん、研究の手ほどきをして下さり、その後も有益な御助言を下さいました、超電導工学研究所の山本文子さん、東北大学理学部の中島理さんに深く感謝致します。

電子顕微鏡観察および構造解析につきまして、御協力、御助言下さいました、東北大学金属材料研究所の平賀賢二先生、杉山和正先生、大西直之さん、スウェーデン、ルント大学の奥健夫さん、東北大学工学部の梶谷剛先生に篤く御礼申し上げます。

中性子回折および構造解析につきまして、御協力、御指導下さいました、科学技術庁無機材質研究所、泉富士夫先生に深く感謝致します。

XPS測定は鋼管計測株式会社の名越正泰さんに、XAFS測定は徳島大学総合科学部の沼子千弥さんに、中性子回折測定は日本原子力研究所の森井幸生先生ならびに船橋達先生に御協力頂きました。ここに御礼申し上げます。

ICP発光分析を御指導下さった、東北大学金属材料研究所の高田九二雄さん、壇崎祐悦さん、EPMA分析に御協力下さった、村上義弘さん、化学分析を御指導下さった、元東北大学理学部の鈴木励子先生に心から感謝致します。

陽イオンの価数分析につきましては、通産省電子技術総合研究所の山口博隆さん、静岡大学電子工学研究所の福田安生先生に有益な御助言を頂きました。ここに御礼申し上げます。

電子顕微鏡観察の際に大変お世話になりました、東北大学百万ボルト電子顕微鏡室の青柳英二さん、早坂祐一郎さんに深く感謝致します。

本研究は日本学術振興会特別研究員制度の支援のもとに行われました。ここに感謝致します。

最後に、いつも私を励まし、良き友人でいてくれた庄野研究室の在校生ならびに卒業生の皆さんに深く感謝し、謝辞と致します。

